А. Ф. Лисовский

МИГРАЦИЯ РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ В СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТЕЛАХ

УДК 620.22:669.018.25

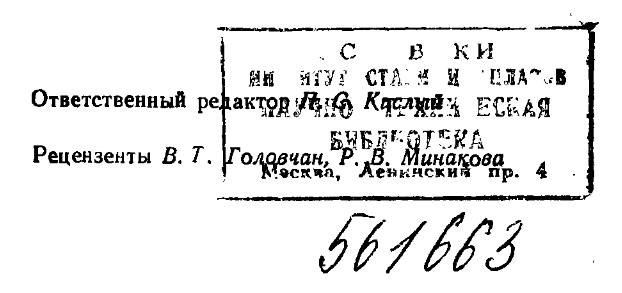
Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах / Лисовский А. Ф.— Киев : Наук. думка, 1984, 256 с.

В монографии изложены физико-химические основы процесса миграции расплавов металлов в спеченных композиционных телах, состоящих из тугоплавких частиц и связующего металла, раскрыты особенности этого процесса, его кинетические закономерности.

Рассмотрена термодинамика процесса миграции расплавов металлов, определены условия самопроизвольного протекания этого процесса, его движущие силы. Рассмотрены принципиальные отличия массопереноса жидких металлов миграцией, диффузией и пропиткой, приведены примеры совместного массопереноса миграцией и диффузией, миграцией и пропиткой. Разработаны основные положения феноменологической теории миграции жидких металлов, описаны новые технологии получения спеченных изделий и определены эффективные области их применения.

Для научных и инженерно-технических работников, занимающихся вопросами получения композиционных материалов, может быть также полезна для преподавателей вузов, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Ил. 81. Табл. 22. Библиогр.: с. 240—254 (270 назв.).



Ответственный редактор П. С. Кислый

Рецензенты В. Т. Головчан, Р. В. Минакова

Редакция технической литературы

Л $\frac{2605000000\text{-}002}{\text{М } 221(04)\text{-}84}$ 343-84

ПРЕДИСЛОВИЕ

Успешное развитие многих отраслей промышленности — горнодобывающей, металлургической, металлообрабатывающей, машиностроительной, электротехнической и ряда других связано с применением композиционных материалов. В процессе работы спеченных изделий в аппаратах металлургического передела, в системах теплообменников с жидким металлическим теплоносителем, при сварке и пайке композиционные материалы вступают во взаимодействие с металлическими и неметаллическими расплавами. Число литературных источников, освещающих многообразие всех явлений и процессов, связанных с взаимодействием и массопереносом жидких расплавов в композиционных телах, крайне ограниченно. Наиболее детально освещены процессы пайки спеченных композиций легкоплавкими припоями. По вопросам миграции жидких металлов в объеме спеченных тел имеются только отдельные противоречивые данные. Изучение миграции жидких металлов в композиционных материалах включает исследования в области физической химии поверхностных явлений, контактных взаимодействий твердых и жидких тел, теории жидкофазного спекания, гидродинамики, массопереноса в дисперсных системах. Основные положения термодинамики поверхностных явлений в дисперсных системах нашли отражение в работах П. А. Ребиндера, В. К. Семенченко, Б. В. Дерягина, А. И. Русанова, Н. К. Адама, Л. М. Щербакова. Важные результаты исследований высокотемпературного смачивания, растекания и контактных реакций твердых тел с расплавами металлов получены под руководством В. Н. Еременко, Ю. В. Найдича, Е. Д. Щукина, В. П. Елютина и др. В 50—60-х годах в целом была сформулирована теория жидкофазного спекания композиционных изделий.

Фундаментальные исследования перечисленных выше авторов явились базой для разработки теоретических основ миграции расплавов металлов в спеченных композиционных телах. В предлагаемой монографии изложены результаты экспериментальных исследований высокотемпературного поглощения жидких металлов спеченными композициями, закономерности массопереноса жидкой фазы в компактных спечен-

ных телах, состоящих из тугоплавких частиц и расплавов металлов. Используя модельные представления структурированных дисперсных систем твердое тело — жидкость, можно дать термодинамический анализ изучаемых процессов, раскрыть его движущие силы, механизм, предпринять попытку сформулировать основной закон миграции жидкой фазы в спеченных композициях и построить феноменологическую теорию этого процесса.

В основу монографии положены исследования, выполненные в Институте сверхтвердых материалов АН УССР автором совместно с сотрудниками отделов технологии композиционных материалов и физических методов исследований.

Автор выражает глубокую признательность В. П. Бондаренко за практическую помощь, оказанную при проведении экспериментальных исследований, А. Ф. Никитюку, совместно с которым были выполнены рентгеноспектральные исследования, Т. Э. Грачевой, оказавшей помощь при подготовке рукописи.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A, B, C, E, K — постоянные величины
a — размер полости; полости, заполненной жидкостью;
c — растворимость
$C_т$ — теплоемкость
D — коэффициент диффузии
d — толщина плоского капилляра
F — сила
$\mathcal{F}$ — изохорно-изотермический потенциал
G — изобарно-изотермический потенциал
g — коэффициент
H — изобарно-изоэнтропийный потенциал
h — длина образца
$h_п$ — толщина прослоек связующего металла в композиции
$I^п$ — интенсивность излучения
i — количество компонентов, фаз
J — поток экстенсивной величины — массы, энергии
k — постоянная Больцмана
$k_{пр}$ — коэффициент проницаемости
$k_м$ — коэффициент миграции
k_T — коэффициент теплопроводности
k_ω — коэффициент капиллярной проводимости
L — функция Лагранжа
L_{ik} — коэффициенты Онзагера
l — глубина проникновения жидкости
M — атомная масса
m — масса компонента
N — число частиц в системе
n — число частиц в области системы
P — давление в системе
p — давление в области системы
Q — количество жидкой фазы
q — поток жидкой фазы
$\mathcal{R}$ — газовая постоянная
R, r — радиусы
S — площадь поверхности фазы в системе
s — площадь поверхности частички
T — температура
t — время
U — изохорно-изоэнтропийный потенциал
u — содержание жидкой фазы в композиции, выраженное в объемных долях
u_m — содержание жидкой фазы в композиции, выраженное в массовых долях

V — объем системы, фазы
v — объем частицы, полости
$\mathcal{V}$ — скорость движения жидкости
$\mathcal{W}$ — работа
W — константа Вульфа
w — пористость
X — термодинамические силы
x, y, z — координаты
α, β, γ — показатели степени
Γ — адсорбция
ω — капиллярный потенциал
ε — удельная поверхностная энергия
η — динамический коэффициент вязкости
Θ — краевой угол смачивания
ϑ — энтропия
μ — химический потенциал
ν — частота появления какой-либо величины
Π — давление миграции
ρ — концентрация
τ — время релаксации
φ — двугранный угол
Ψ — большой термодинамический потенциал (Херринга)
ψ — полная поверхностная энергия

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все шире внедряются в различные отрасли промышленности изделия, полученные спеканием порошков, волокон, дисперсно-упрочненные, слоистые и т. п. В связи с этим возникла необходимость их классификации и четкой формулировки понятия «спеченный композиционный материал». Первая удачная попытка в решении возникшей проблемы была сделана авторами работы [138], которые предложили следующее определение. К спеченным композиционным материалам относятся впервые созданные человеком материалы, состоящие из нескольких фаз, форму, состав и распределение которых можно целенаправленно задавать. Содержание фаз должно быть таким, чтобы они определяли свойства материалов, при этом вновь полученные свойства композиции должны качественно превосходить сумму таких же свойств фаз, взятых в отдельности. К композиционному материалу предъявляется еще одно требование — он должен быть неоднороден в микромасштабе и однороден в макромасштабе.

Согласно приведенному выше определению, биметаллы, различные сплавы, изделия с покрытиями не являются композиционными материалами. Некоторые названия, существующие в технической литературе, сложились исторически. В частности, материалы, полученные на основе порошков карбидов вольфрама, титана и хрома, сцементированные металлами группы железа, получили название спеченных твердых сплавов, материалы на основе меди с добавками свинца или олова именуются бронзами, на основе железа с графитом — железографитовыми и т. п. Соблюдая единство терминологии, мы в дальнейшем будем определять их общим понятием — композиционные материалы.

Среди композиций значительное место занимают материалы, состоящие из тугоплавких частиц, сцементированных более легкоплавкими металлами. Такие композиции обладают

рядом уникальных свойств, сочетая высокую твердость, стойкость к износу и коррозии в различных средах, жаропрочность, теплопроводность и другие свойства [1, 14, 128, 173]. В зависимости от требований, предъявляемых к материалу, для его изготовления выбирают соответствующие тугоплавкие и связующие составляющие. В качестве тугоплавкой составляющей широко применяют карбиды, бориды и нитриды переходных металлов IV, V, VI групп периодической системы элементов, а также диспергированные чистые тугоплавкие металлы: вольфрам, молибден, хром, железо. Композиционные изделия, как правило, получают традиционными методами порошковой металлургии, которые включают смешивание исходных порошков, формование из них изделий с последующим спеканием [41]. Одной из особенностей изготовления композиционных изделий, состоящих из тугоплавких частиц и связки, является их спекание в присутствии жидкой металлической фазы. В начале жидкофазного спекания композиционное тело представляет собой капиллярно-дисперсную систему твердое тело — жидкость — газ, которая на завершающей стадии превращается в структурированную дисперсную систему твердое тело — жидкость [56]. В такой системе тугоплавкие частицы срастаются, образуя пространственный скелет, пронизанный жидкостью.

После завершения спекания дисперсная система находится в метастабильном равновесии. Дальнейшее снижение ее энергии связано с уменьшением дисперсности фаз, что проявляется в росте тугоплавких частиц. Рост тугоплавких частиц связан с изменением их объема и формы. Эти изменения сопровождаются исчезновением одних контактных поверхностей и возникновением новых поверхностей твердое тело — твердое тело и твердое тело — жидкость. Таким образом, в спеченном композиционном теле тугоплавкий скелет не является застывшей структурой, а во всем его объеме происходят одновременно процессы консолидации и деконсолидации тугоплавких частиц при сохранении высокой степени их связности.

При изучении окончательно спеченных композиционных материалов исследователи основное внимание уделили механизму и кинетике роста тугоплавких частиц [210, 220, 249, 259, 268]. Процессы, связанные с миграцией жидкой фазы в объеме спеченного компактного композиционного тела, остались неизученными.

Необходимо отметить, что исследование процессов массопереноса жидкой фазы в спеченных беспористых композиционных изделиях имеет не только научное, но и практическое значение. Знание законов миграции жидкости в structу-

рированных дисперсных системах твердое тело — жидкость позволит создать новое поколение высокоэффективных композиционных материалов и изделий с дифференцированными по объему физико механическими свойствами. Успешное решение этой проблемы, а также задач, связанных с пайкой, сваркой композиционных материалов, их эксплуатацией в условиях контакта с жидкими металлами и агрессивными средами, могут быть осуществлены только в результате всестороннего исследования процессов массопереноса жидкой фазы в спеченных композиционных телах.

Глава первая

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ В КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Взаимодействие жидких металлов с тугоплавкими соединениями

Особенности жидкофазного спекания, структура композиции и в итоге ее свойства во многом обусловлены характером взаимодействия тугоплавких частиц с расплавом металла. В связи с этим были проведены обширные исследования процессов взаимодействия жидких металлов с тугоплавкими соединениями. Работы по контактному взаимодействию жидкой и твердой фаз включают определение значений поверхностных энергий, краевых углов смачивания, адгезии, двугранных углов в системе жидкий металл — тугоплавкая фаза. Наибольшее число работ посвящено определению поверхностных энергий на границе раздела жидкость — газ и краевых углов смачивания. Результаты этих исследований можно условно объединить в четыре группы: взаимодействие жидких металлов с тугоплавкими оксидами; с тугоплавкими соединениями бора, углерода, азота и кремния, имеющими ковалентные связи, например BN, B_4C, SiC; с боридами, карбидами и нитридами переходных металлов IV, V, VI групп периодической системы элементов; с тугоплавкими металлами. Исследования контактных явлений на межфазных границах тугоплавкое соединение — расплав подробно изложены в монографиях [122, 124, 153], поэтому в настоящем разделе остановимся только на результатах, которые могут быть полезными для последующего изложения материала. По данным работ [54, 78, 124, 153] в табл. 1—3 приведены значения краевых углов смачивания тугоплавких соединений жидкими металлами. Из таблиц следует, что жидкие металлы плохо смачивают оксиды. Проанализировав работы [136, 184, 237, 246], а также на основании собственных исследований [48, 124] В. Н. Еременко и Ю. В. Найдич сформулировали положение, согласно которому чем выше сродство к кислороду металла жидкой фазы и меньше сродство к кислороду металла твердой фазы, тем больше адгезия и лучше смачивание. Это положение хорошо

объясняет общие закономерности смачивания жидкими металлами тугоплавких оксидов, в частности смачивание оксидов такими активными к кислороду металлами, как титан, цирконий, гафний, алюминий. В настоящее время проводятся интенсивные исследования с целью создания композиционных материалов на основе ковалентных соединений бора, углерода, азота, кремния, в частности карбида кремния, нитрида бора кубического, карбида бора. Эти соединения плохо смачиваются жидкими металлами (табл. 2). Удовлетворительное смачивание наблюдается только теми металлами, которые образуют прочные связи с бором, углеродом, азотом, а именно: жидкими титаном, хромом, кремнием, алюминием [55, 74]. Введение в расплавы небольших количеств металлов, имеющих высокое сродство к бору, углероду или азоту, значительно улучшает смачивание ковалентных тугоплавких соединений. Так, краевой угол смачивания карбида бора жидким оловом составляет 135° при температуре 1000 °С. После введения в расплав титана краевой угол смачивания уменьшается до 20° [124].

Основой композиционных материалов являются бориды, карбиды и нитриды переходных металлов IV—VI групп периодической системы элементов. Взаимодействие этих соединений с жидкими металлами было всесторонне изучено в работах [55, 154—158, 162, 175, 208], в которых исследовали смачивание указанных тугоплавких соединений жидкими металлами — медью, алюминием, галлием, цинком, таллием, кремнием, германием, свинцом, оловом, сурьмой, висмутом, марганцем, железом, кобальтом, никелем. Бориды, карбиды и нитриды переходных металлов IV—VI групп периодической системы элементов хорошо смачиваются кремнием, алюминием при высоких температурах (выше 1200 °С), а также марганцем, железом, кобальтом и никелем. Металлы I^{а}—V^{а} подгрупп периодической системы элементов слабо взаимодействуют с этим классом соединений, образуя на их поверхности большие краевые углы смачивания (табл. 3).

При взаимодействии жидких металлов с тугоплавкими соединениями ряд авторов [55, 156, 157] использовали величину работы адгезии для определения характера взаимодействия фаз. При плохом смачивании твердой поверхности жидким металлом (краевой угол смачивания больше 90°) работа адгезии, рассчитанная на 1 моль реагирующего вещества, составляет несколько килоджоулей. Это свидетельствует о том, что между молекулами жидкой и твердой фаз действуют только физические (ван-дер-ваальсовы) силы. В системах с хорошим смачиванием работа адгезии составляет десятки килоджоулей

Таблица 1. Значеняя краевого угла смачиваияя оксидов расплав

Твердая поверхность	Жидкий металл	Температура, °C	θ, град	Среда
BeO	Al	1000	~0	Вакуум
	Si	1450	76	He
	Pb	900	132	H_2
	Fe	1550	127	He
	Ni	1500	128	Вакуум
	Pt	1780	125	—
MgO	Cu	1100	140	Ar
	Ag	1075	137	Ar
	Si	1450	95	He
	Sn	800	158	Вакуум
	Sn + 0,4 % Ti	900	87	»
	Pb	900	127	H_2
	Fe	1550	123	Вакуум
	Ni	1500	132	»
CaO	Fe	1550	132	N_2
ZrO_2	Si	1450	71	He
	Ni	1500	118	Вакуум
	Fe	1550	92	»
SiO_2	Ag	1000	139	He
	Pb	800	164	He
	Fe	1550	108	N_2
	Ni	1550	125	N_2
ThO_2	Ag	1000	90	Воздух
	Fe	1550	100	He
	Ni	1500	134	He

ленными металлами [54]

Твердая поверхность	Жидкий металл	Температура, °С	θ, град	Среда
Al_2O_3	Cu	1200	138	Вакуум
	Ag	1000	148	»
	Al	1000	144	»
	Si	1450	80	He
	Sn	800	150	H_2
	Fe	1550	141	Вакуум
	Co	1500	125	H_2
	Ni	1500	128	Вакуум
TiO_2	Ag	1200	73	Воздух
	Si	1450	107	He
	Fe	1550	72	Вакуум
	Co	1500	109	Ar
	Ni	1500	104	Вакуум
Cr_3O_2	Fe	1550	75	»
Fe_3O_4	Cu	1200	57	Ar
CaO	Sn	900	~0	Вакуум
	Ni	1500	58	Ar
NiO	Cu	1200	68	Вакуум
	Ag	1125	66	Ar
	Sn	920	27	Вакуум
	Ni	1500	70	»
UO_2	Al	1100	130	Ar
	Sn	1100	110	Ar
	Pb	700	124	Ar
	Bi	1100	95	Ar

Таблица 2. Значения краевого угла смачивания ковалентных тугоплавких соединений расплавленными металлами [124]

Твердая поверхность	Жидкий металл	Температура, °C	θ, град	Работа адгезии, МДж/м²
SiC	Ag	1150	128	350
	Au	1150	138	260
	Al	1100	34	1450
	Ga	800	118	350
	In	800	130	175
	Si	1480	36	1320
	Ge	1050	113	365
	Sn	1050	135	145
	Ni	1460	65	2500
B_4C	Cu	1100	136	380
	Ag	1300	137	240
	Al	1150	33	1500
	Si	1430	0	1600
	Ge	1100	130	255
	Sn	1100	135	140
	Fe	1500	36	3310
	Co	1500	46	3150
	Ni	1500	87	1845
BN	Cu	1100	146	225
	Ag	1000	140	200
	B	2200	133	350
	Al	1100	90	810
	In	1000	136	115
	Si	1500	110	565
	Ge	1100	139	165
	Sn	1000	150	60
	Co	1500	35	3100
	Ni	1500	75	2150

Таблица 3. Значения краевого угла смачивания расплавленными металлами боридов, карбидов и нитридов переходных металлов IV—VI групп периодической системы элементов [124, 153—159]

Соединения	Cu	Al	Ga	Jn	Tl	Si	Ge	Sn	Pb	Sb	Bi	Mn	Fe	Co	Ni
TiB_2	142/1120	114/1000	115/800	124*/500	—	34*/1450	127/1000	132/350	130/450	—	134/370	76*/$T_{пл}$	100*/1550	100*/1500	0/1500
ZrB_2	135*/1100	107/1000	117/800	114*/500	—	44*/$T_{пл}$	102*/1000	127/350	110/350	—	127/370	56*/$T_{пл}$	105*/1550	86*/1500	55/1500
NbB_2	109*/1100	125*/1100	103*/400	133/500	—	—	66*/1000	102*/600	125*/800	—	110*/320	—	0*/1550	46*/1500	24*/1480
TaB_2	77*/1100	138*/1100	—	117*/500	—	—	—	—	—	—	—	—	0*/1550	26*/1500	43*/1500
CrB_2	26*/1100	58/1100	128*/400	78*/500	—	44*/$T_{пл}$	128*/1000	100*/600	135/450	—	135/370	0*/$T_{пл}$	0*/1550	28*/1500	23*/1480
Mo_2B_5	127/1100	88*/1200	—	—	—	60*/$T_{пл}$	28*/1000	135/350	120/450	—	133/370	0*/$T_{пл}$	0*/1550	46*/1500	0*/$T_{пл}$
W_2B_5	101*/1100	—	—	130*/500	—	75*/$T_{пл}$	128*/1000	105/350	102/450	—	115/370	22*/$T_{пл}$	0*/1550	128*/1500	84*/$T_{пл}$
TiC	100/1100	149/1000	147/800	145/250	127/400	32/1500	133/1000	148/300	143/400	145/700	145/320	68*/$T_{пл}$	41/1550	5/1500	38/1500
ZrC	115/1100	150/1000	134/800	143/250	128/400	22/1500	135/1000	150/300	147/400	110/700	141/320	70*/$T_{пл}$	49/1550	36/1500	32*/1450

Соединения	Cu	Al	Ga	In	Tl	Si	Ge	Sn	Pb	Sb	Bi	Mn	Fe	Co	Ni
HfC	134/1100	146/1000	147/800	147/250	132/400	23/1500	140/1000	153/300	150/400	130/700	148/320	—	52/1550	36/1550	28/1450
VC	50/1100	130/900	120/800	119/250	111/400	0/1500	121/1000	130/300	130/400	113/700	103/320	—	0/1550	0/1500	0/1450
NbC	70/1100	136/900	108/800	151/250	121/400	0/1500	148/1000	130/300	148/400	111/700	135/320	—	0/1550	0/1500	0/1450
TaC	78/1100	145/900	130/800	154/250	138/400	0/1500	128/1000	140/300	130/400	119/700	135/320	0	0/1550	0/1500	0/1400
Cr_3C_2	47/1100	120/900	123/800	143/250	133/400	0/1500	121/1000	120/300	124/400	106/700	102/320	0*/$T_{пл}$	~0/1490	~0/1420	~0/1380
Mo_2C	18/1100	118/900	118/800	150/250	130/400	0/1500	76/1000	140/300	141/400	141/700	105/320	0*/$T_{пл}$	~0/1490	~0/1420	~0/1380
WC	20/1100	135/900	122/800	148/250	—	0/1500	63/1000	141/300	145/400	98*/700	144/320	—	~0/1490	~0/1420	~0/1380
TiN	180/1100	147/1000	—	—	—	102/$T_{пл}$	—	140/350	102/450	—	147*/370	74*/$T_{пл}$	100/1550	104/1550	70/1550
ZrN	138/1100	160/1000	—	—	—	45*/$T_{пл}$	—	130/350	105/450	—	120/370	76*/$T_{пл}$	110/1550	7/1500	72/1550

Примечания. 1. Над чертой — краевой угол смачивания, рад, под чертой — температура, °C. 2. Звездочкой обозначена среда аргон, остальное — вакуум.

на моль, следовательно, в зоне контакта образуются химические связи. Величину химической связи измеряют свободной энергией образования соединения. Учитывая эти зависимости, В. Н. Еременко и Ю. В. Найдич [48, 55, 124] предложили для оценки смачивания тугоплавких соединений жидкими металлами использовать сродство жидкого металла к атомам тугоплавкого соединения. Термодинамический подход позволяет прогнозировать характер взаимодействия жидких металлов с твердой поверхностью, а также осуществлять целенаправленный поиск легирующих элементов, улучшающих смачивание твердых тел.

Возникновение химической связи характеризуется образованием устойчивых электронных конфигураций взаимодействующих атомов. Исходя из этих позиций, Г. В. Самсонов предложил конфигурационную модель вещества [152, 160] и на ее основе дал объяснение закономерностям смачивания жидкими металлами тугоплавких соединений [151]. Согласно представлениям Г. В. Самсонова, взаимодействие расплавленного металла с твердой фазой определяется электронным обменом между этим металлом и обобществленными электронами на *d*-оболочке атома металла в тугоплавком соединении. В целом на электронное состояние атома твердой фазы в первую очередь влияют бор, углерод, азот, кислород, кремний. Так, бор и кремний легко отдают свои электроны для достройки до устойчивых конфигураций *d*-электронов металла в тугоплавком соединении, в то же время азот плохо отдает свои электроны. Таким образом, электронный обмен между атомами металлов в жидкой фазе и на поверхности твердой фазы существенно зависит от присутствия неметалла. По-видимому, интенсивность контактного взаимодействия и степень смачивания определяются взаимным электронным обменом между атомами металла жидкой фазы, металла тугоплавкого соединения и неметалла путем образования устойчивых конфигураций для переходных *d*-металлов в виде электронных структур d^0, d^5, d^{10}, а для неметаллов — sp-, sp^2-, sp^3-, sp^4-конфигураций.

Анализ литературных данных позволяет выделить два подхода в описании взаимодействия жидких металлов с тугоплавкими соединениями — термодинамический и на базе электронных конфигураций атомов. Первый хорошо объясняет ряд особенностей взаимодействия жидких металлов с тугоплавкими соединениями, однако не раскрывает механизма наблюдаемых явлений. Более общим является подход с позиции конфигурационной модели вещества [129]. На современном этапе это направление недостаточно развито и требует усо-

вершенствования теории образования электронных конфигураций в сложных по составу кристаллах. В процессе исследований смачивания тугоплавких соединений жидкими металлами было замечено, что при малых краевых углах смачивания происходит активное взаимодействие жидкой и твердой фаз, в результате чего компоненты твердой фазы растворялись в жидкой, а компоненты жидкой фазы не только диффундировали в объем твердых частиц, но в поликристаллических образцах проникали по контактным границам частиц в глубь образцов, образуя новые фазы и скопления расплава эвтектического состава.

По сообщению Киффера [70] впервые это свойство активных жидких металлов использовал Энгель при поиске связующих металлов. Энгель исследовал проникновение жидких металлов в компактные поликристаллические образцы из карбида титана. Металлографическим анализом было установлено, что никель и кобальт проникают вдоль границ зерен карбида титана и образуют прочную связь, хром проникает в объем образцов значительно хуже, чем никель и кобальт, а кремний вовсе не проникает, но образует прочную связь с карбидом титана. По данным Энгеля, алюминий, бериллий, золото, железо, свинец, магний, марганец, ниобий, платина, титан и ванадий не смачивают карбид титана и не образуют с ним соединений. В отношении железа, ниобия, титана и ванадия Энгель допустил ошибку. В более поздних исследованиях установлено взаимодействие этих жидких металлов с карбидом титана. Подобные опыты были проведены Кинджери и Гальденом [238], которые изучили взаимодействие железа, кобальта, никеля, молибдена, кремния, циркония и титана с карбидом и нитридом титана. Эти авторы установили, что металлы группы железа, кремний, цирконий и титан взаимодействуют с карбидом титана, и наблюдали проникновение металлов по контактным границам частиц в объем образцов. Молибден не взаимодействует ни с карбидом, ни с нитридом титана. Согласно исследованиям Кинджери и Гальдена, никель также не смачивает нитрид титана, а железо, кобальт, цирконий, титан и кремний взаимодействуют с нитридом титана, проникая по границам частиц. В некоторых случаях наблюдали образование твердых растворов и новых фаз, которые авторы не смогли идентифицировать. Систематические исследования в этом направлении были выполнены Г. В. Самсоновым с сотрудниками [154, 158, 159, 163]. В работах [154, 156, 158, 159] не только определяли значения краевых углов смачивания жидкими металлами боридов, карбидов и нитридов переходных металлов, но и исследовали про-

дукты взаимодействия как в жидком металле, так и в тугоплавком соединении. Для этой цели использовали металлографический, рентгеновский, микроспектральный анализы, а также инфракрасную спектроскопию. Специальные исследования по взаимодействию жидких металлов с боридами, карбидами и нитридами переходных металлов IV—VI групп периодической системы элементов проведены Г. А. Ясинской [207, 208]. Авторами работ [154, 159] было показано, что жидкие металлы, хорошо смачивающие тугоплавкие соединения и частично их растворяющие, проникают по границам частиц компактных поликристаллических образцов на значительную глубину. Так, жидкие металлы — железо, кобальт, никель проникали в карбиды титана, вольфрама, ниобия, тантала, молибдена на глубину до 700 мкм, образуя соответствующие эвтектики. Характер распределения металлов по объему образцов описывался гиперболической зависимостью, на основании чего был сделан вывод о диффузионном механизме проникновения металлов в образцы.

В исследованиях взаимодействия жидких металлов и тугоплавких соединений применяли чистые исходные образцы, поэтому в момент плавления жидкого металла образец интенсивно растворялся в жидкой фазе. В связи с этим оставалось неясным, происходило ли проникновение жидких металлов в образцы преимущественно в результате растворения границ частиц или превалировал массоперенос компонентов диффузией без растворения границ частиц. Чтобы уточнить механизм процесса, мы провели исследование взаимодействия компактных поликристаллических образцов из карбида титана и карбида вольфрама (пористость составляла 0,8 %) с расплавами железа, кобальта и никеля, насыщенными соответствующими карбидами. Такая методика исследований исключала растворение тугоплавкой фазы в жидкой фазе. После выдержки 1800 с установлено интенсивное проникновение расплавов железа, кобальта и никеля в поликристаллические образцы из карбида титана и вольфрама. В процессе миграции жидкого расплава в образцах происходила структурная перестройка, в результате чего образовались прослойки жидкости толщиной до 10 мкм. В выполненных исследованиях жидкий металл проникал по контактным границам частиц путем диффузии, после чего, по-видимому, начиналась структурная перестройка образца.

Из результатов работ [158, 207, 208] следует, что жидкие переходные металлы IV^а—VII^а подгрупп периодической системы элементов, а также кремний, алюминий и металлы группы железа активно взаимодействуют с бескислородными

тугоплавкими соединениями. При этом наблюдается как интенсивное растворение твердой фазы в жидком металле, так и проникновение жидких металлов в поликристаллические образцы. Остальные металлы, как правило, не смачивают тугоплавкие соединения и не вступают в химическое взаимодействие с ними. В некоторых случаях наблюдалось слабое взаимодействие, например, жидкой меди с карбидами титана, циркония, хрома.

Явление проникновения поверхностно-активных жидких металлов в поликристаллические образцы было обнаружено при взаимодействии жидкого галлия и ртути с цинком [167]. Скорость проникновения жидких металлов в поликристаллические образцы составляла около 10^{-3} мм/с. В процессе проникновения происходила взаимная диффузия компонентов, которая сопровождалась интенсивным растворением границ частиц в жидкой фазе, что приводило к образованию в объеме образцов жидких прослоек эвтектического состава толщиной 0,3—20 мкм. Экспериментальными исследованиями [130] установлено, что в начальный период наблюдается линейная зависимость глубины проникновения жидкого металла от времени, а затем параболическая. На основании этих данных авторы [130] предложили следующий механизм проникновения жидких металлов в поликристаллические металлические образцы. На первом этапе происходит диффузионное проникновение жидких металлов по контактным границам частиц, затем — перекристаллизация частиц через жидкую фазу, их рост, возникновение сил кристаллизационного давления, которые вызывают образование трещин, поступление жидкого металла в трещины, рост в трещинах крупных частиц основного металла образца, снова образование трещин и т. д. При заполнении трещин под действием капиллярных сил происходит одновременное растворение частиц в жидком металле и диффузия жидкого металла в объемы частиц. Проникновение жидкого металла в поликристаллические образцы сопровождается структурными изменениями в образцах, в результате чего возникает давление кристаллизации, а массоперенос жидких металлов осуществляется как диффузией, так и под действием капиллярных сил. В общих чертах механизм проникновения жидких расплавов железа, кобальта и никеля в карбиды переходных металлов и жидкого галлия в цинк одинаковый. По совокупности результатов исследований [130, 159, 167] можно сделать заключение, что железо, кобальт и никель также являются поверхностно-активными элементами по отношению к карбидам переходных металлов IV—VI групп периодической системы элементов. Проникновение

расплавов металлов железа, никеля и кобальта по границам частиц означает, что в рассмотренных системах металл — карбид справедливо соотношение $\sigma_{тт} > 2\sigma_{тж}$, где $\sigma_{тт}$ и $\sigma_{тж}$ — поверхностные натяжения соответственно на границе твердое тело — твердое тело и твердое тело — жидкость.

Таким образом, при взаимодействии жидких металлов с тугоплавкими соединениями протекают сложные физико-химические процессы, связанные с адгезией, смачиванием, растворением, адсорбцией, диффузией, образованием новых соединений, структурной перестройкой поликристаллических образцов.

Рассмотренные выше процессы протекают в период жидкофазного спекания композиционных тел и во многих случаях обусловливают особенности их структуры.

2. Основные положения теории жидкофазного спекания композиций тугоплавкая фаза — расплав металла

Спекание композиционных тел, состоящих из тугоплавких частиц и металлической легкоплавкой связки разделяют на два периода — твердофазное и жидкофазное. В период твердофазного спекания в системе существуют межфазные поверхности тугоплавкая фаза — газ, связка — газ, тугоплавкая фаза — связка и контактные поверхности между тугоплавкими частицами и частицами связки. В результате протекания ряда процессов (диффузии, растворения, крипа и т. п.) уменьшается площадь межфазной поверхности твердое тело — газ, увеличивается площадь поверхности тугоплавкая фаза — связка, а также площади контактных поверхностей [24]. Это приводит к определенному упрочнению брикета.

Качественные изменения в брикете наступают в момент расплавления металла. При образовании жидкой фазы существенно увеличиваются скорости ранее протекавших процессов — диффузии, растворения, перекристаллизации частиц, возникают значительные капиллярные силы. Детальный анализ физико-химических процессов, протекающих в композиции при жидкофазном спекании, движущих сил и механизма дан в работах [57, 221, 233, 245], поэтому ограничимся изложением основных положений теории жидкофазного спекания применительно к композициям, жидкая фаза которых хорошо смачивает и частично растворяет тугоплавкие частицы.

В момент появления жидкой фазы спрессованный брикет представляет собой неравновесную капиллярно-дисперсную систему [57]. В такой системе механизм спекания в определен-

ной степени обусловлен значениями межфазных энергий на поверхности раздела фаз твердое тело — газ, жидкость — газ, твердое тело — жидкость, твердое тело — твердое тело, а также способностью компонентов твердой фазы растворяться в жидкой.

В настоящее время хорошо разработаны методы экспериментального определения только поверхностной энергии на границе раздела жидкость — газ [49, 124], методы определения поверхностных энергий на других межфазных границах далеки от совершенства. В связи с этим при анализе влияния значений межфазных энергий на процессы, протекающие при жидкофазном спекании, пользуются безразмерными комплексами — косинусом краевого угла смачивания Θ и косинусом двугранного угла φ [125, 258]

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}}{\sigma_{\text{жг}}}; \qquad (1.1)$$

$$\cos \varphi/2 = \sigma_{\text{тт}}/2\sigma_{\text{тж}}, \qquad (1.2)$$

где $\sigma_{\text{тг}}$, $\sigma_{\text{жг}}$ — поверхностное натяжение соответственно на межфазных границах твердое тело — газ, жидкость — газ.

Эти величины имеют строгую физическую и геометрическую интерпретацию. Краевой угол смачивания определяет равновесное положение трех поверхностей раздела твердое тело — жидкость, твердое тело — газ и жидкость — газ по линии их пересечения. Если в системе газообразная фаза отсутствует, то равновесное положение поверхностей раздела твердое тело — жидкость и твердое тело — твердое тело определяется двугранным углом φ. Теоретическое и экспериментальное обоснования зависимости (1.1) даны в работах [125, 165, 235], зависимость (1.2) обоснована экспериментальными исследованиями [258]. В связи с тем, что краевой угол смачивания Θ и двугранный угол φ характеризуют системы в равновесном состоянии, значения этих углов широко применяют для термодинамической оценки процессов, протекающих в системах. Если $\Theta < \pi/2$, то происходит полная (при $\Theta \approx \approx 0$) или частичная (при $0 < < \Theta\ \pi/2$) замена поверхности твердое тело — газ поверхностью твердое тело — жидкость. Если двугранный угол $\varphi \approx 0$, то справедливо неравенство $\sigma_{\text{тт}} \geqslant 2\sigma_{\text{тж}}$, следовательно, контактная поверхность твердое тело — твердое тело исчезнет и останется только поверхность твердое тело — жидкость. С физической точки зрения краевой угол смачивания определяет способность жидкой фазы проникать в капилляры, а двугранный угол — способность проникать по контактным границам частиц.

В капиллярно-дисперсных системах, в которых жидкая фаза не смачивает частицы и отсутствует растворимость компонентов фаз, спекание не происходит. Практический интерес представляют композиции, в которых жидкая фаза хорошо смачивает частицы, проникает по их контактным поверхностям и частично растворяет тугоплавкую фазу. В этих системах в момент появления жидкости частицы смачиваются расплавом связки, исчезает межфазная поверхность твердое тело — газ. Если в системе двугранный угол равен нулю, то энергетически становится выгодной замена одной поверхности твердое тело — твердое тело двумя поверхностями твердое тело — жидкость. Такой процесс вызывает разрушение контактов частиц, образовавшихся в период твердофазного спекания, так как расплав проникает между частицами, разделяя их. В жидкой связке обычно растворимость компонентов тугоплавкой фазы значительно выше, чем в твердом ее состоянии, поэтому в момент появления в композиционном теле жидкой фазы происходит интенсивное растворение тугоплавких частиц. В этот период преимущественно растворяются напряженные контактные участки частиц [236, 239], что также способствует проникновению жидкой связки в контактную зону частиц. Необходимо отметить, что проникновение жидкой фазы в контактные зоны частиц может проходить и при значениях двугранного угла для данной равновесной системы, отличных от нуля, т. е. при условии $\sigma_{тт} < 2\sigma_{тж}$. Это объясняется тем, что в период твердофазного спекания между частицами образуются неравновесные контактные углы. Их значения зависят от случайных сочетаний граней, имеющих различную ориентацию атомов и поверхностную энергию. В период твердофазного спекания, как правило, рекристаллизация тугоплавких частиц протекает незначительно, поэтому сохраняется неравновесная форма частиц. В итоге после твердофазного спекания имеем неравновесные двугранные углы, образованные частицами неравновесной формы. Появление жидкости в брикете способствует более интенсивной перекристаллизации тугоплавких частиц и создает условия для проникновения расплава металла по контактным поверхностям неравновесных частиц. Как отмечалось выше, этот процесс облегчается также интенсивным растворением тугоплавких частиц в жидкости до момента ее полного насыщения.

Рассмотрим гипотетический случай, когда в период твердофазного спекания каждая кристаллическая частица приобрела равновесную форму в соответствии с условиями ее существования. Согласно теореме Вульфа [23], равновесная

форма кристалла при постоянном его объеме определяется отношением удельных поверхностных энергий граней к их расстоянию до центра кристалла. Достаточно каким-либо образом изменить поверхностную энергию только одной грани кристалла, чтобы вызвать изменение всей его формы. При появлении жидкой фазы и смачивании ею частиц изменяется поверхностная энергия граней. В новых условиях форма частиц становится неравновесной по отношению к расплаву. Нарушенное равновесие между кристаллической частицей и расплавом может быть снова восстановлено путем соответствующего изменения формы частицы, а этот процесс приведет к разрушению образовавшихся контактов между частицами с последующим образованием новых.

Итак, на первом этапе жидкофазного спекания происходит смачивание жидкостью тугоплавких частиц, заполнение пор, разрушение контактов между частицами. В этих условиях в системе действуют значительные капиллярные силы. Исследованиями [126, 127] установлено, что величина капиллярного давления в брикете зависит от размера тугоплавких частиц, количества жидкой фазы, пористости, поверхностного натяжения.

Разделение частиц прослойками жидкой фазы и действие капиллярных сил способствуют уплотнению брикета путем перегруппировки частиц. Перегруппировка частиц представляется как их механическое перемещение под действием капиллярных сил. Эта стадия жидкофазного спекания имеет самую высокую скорость усадки [197, 219]. Кинджери рассчитал, что для полного уплотнения брикета путем перегруппировки частиц необходимо, чтобы в спекаемом теле находилось не менее 35 % (по объему) жидкости [236]. В композиционных телах, содержащих менее 35 % жидкой фазы, по механизму перегруппировки происходит только частичное уплотнение спекаемого тела. Перегруппировка частиц — не единственный механизм уплотнения брикетов в период жидкофазного спекания. Окончательное уплотнение брикетов осуществляется в результате перекристаллизации тугоплавких частиц через жидкую фазу, а также их коалесценции.

Первые положения теории уплотнения брикетов по механизму перекристаллизации тугоплавких частиц через жидкую фазу были сформулированы Прайсом, Смителсом и Вильямсом в 1938 г. при изучении жидкофазного спекания композиции W—(Ni, Cu), содержащей по массе 93 % W, 5 % Ni, 2% Cu. В исследованной системе вольфрам хорошо смачивается жидкой фазой и частично в ней растворяется. Последующее развитие эта теория получила в работах ряда авторов

при изучении жидкофазного спекания систем W—Cu, TiC—Ni [56], Fe—Cu, W—Ni [234], WC—Co [225] и др. В выполненных исследованиях была отмечена важная роль процесса перекристаллизации и коалесценции частиц в окончательном уплотнении брикетов при жидкофазном спекании. Основной причиной перекристаллизации частиц через жидкую фазу является их неравновесное состояние в новых условиях. Как отмечалось выше, появление жидкой фазы вызывает изменение поверхностного натяжения граней кристаллов, что нарушает их равновесную форму в условиях существования расплава. Это приводит к растворению граней, обладающих большой поверхностной энергией, и возникновению граней с малой поверхностной энергией. Массоперенос вещества осуществляется преимущественно через жидкую фазу. Как экспериментальные, так и теоретические исследования [57, 191, 225] свидетельствуют о том, что образование новых устойчивых форм кристаллов в присутствии жидкой фазы протекает путем их перекристаллизации, в результате чего достигается плотная упаковка частиц. Второй механизм перекристаллизации связан с ростом частиц. Частицы равновесной формы, но различного размера имеют неодинаковую растворимость в жидкой фазе. Зависимость растворимости частиц от их радиуса описывается известным уравнением Гиббса —Томсона

$$\ln \frac{\rho_\infty}{\rho_0} = \frac{2\sigma V_0}{r\mathcal{R}T},$$

где ρ_∞/ρ_0 — отношение концентраций компонентов частиц с радиусом $r \to \infty$ и $r \to 0$ соответственно; V_0 — мольный объем.

Из равенства следует, что чем меньше размер кристалла, тем выше его растворимость в жидкой фазе, а это означает, что в системе, содержащей частицы различного размера, происходит массоперенос вещества от малых частиц к бо́льшим, в результате чего первые полностью исчезают, а масса вторых увеличивается.

По мнению исследователей [232, 250], перекристаллизация тугоплавких частиц через жидкую фазу протекает в основном в системах, имеющих малую поверхностную энергию твердое тело — жидкость и характеризующихся хорошей смачиваемостью. В системах, обладающих высокой поверхностной энергией на границе твердое тело — жидкость, превалирует коалесценция частиц, т. е. их срастание по соприкасающимся граням. Этот процесс может протекать также в системах, в которых тугоплавкие частицы не растворяются в жид-

кой фазе, например W—Cu [56]. Анализ жидкофазного спекания систем с частичным растворением тугоплавкой фазы в жидкости, выполненный [191], показал, что одновременно протекают оба процесса — перекристаллизация через жидкую фазу и коалесценция. Эти процессы ведут к исчезновению межфазной поверхности жидкость — газ и к сокращению площади межфазной поверхности твердое тело — жидкость. Конечным результатом процессов перекристаллизации и коалесценции является уплотнение брикета, срастание частиц и образование тугоплавкого скелета, пронизанного жидкостью. Образование тугоплавкого скелета в композиции свидетельствует о том, что в новых условиях становится энергетически более выгодной контактная поверхность твердое тело — твердое тело, которая сосуществует с межфазной поверхностью твердое тело — жидкость. Межфазная поверхность твердое тело — твердое тело возникла после перекристаллизации и коалесценции частиц, т. е. в результате образования новой, более равновесной формы тугоплавких частиц. Процессы растворения неравновесных контактов частиц на первом этапе жидкофазного спекания и перекристаллизации позволили создать такую взаимную ориентацию граней частиц в зоне их контакта, которая стала устойчивой в присутствии жидкой фазы. В условиях спекания композиционных материалов, как правило, объем тугоплавких частиц в несколько раз больше объема жидкости, поэтому все частицы не могут принять форму, соответствующую их равновесию при погружении в расплав. В этих условиях может формироваться только такая огранка кристаллов, при которой достигается минимальная энергия в условиях контакта с одной стороны с соседними частицами, а с другой — с расплавом жидкости. В сущности мы имеем дело с метастабильным равновесием частицы, одновременно контактирующей с твердой и жидкой фазами. После завершения жидкофазного спекания система из капиллярно-дисперсной превратилась в структурированную дисперсную систему твердое тело — жидкость. Переход в это состояние системы протекал путем выравнивания значений химических потенциалов компонентов в объемах фаз, а также путем исчезновения межфазных поверхностей твердое тело — газ и жидкость — газ. Эти два фактора являлись движущими силами физико-химических процессов, протекавших в системе в период жидкофазного спекания. Градиент химического потенциала компонентов был движущей силой диффузии, растворения, перекристаллизации и т. п. Большие значения поверхностной энергии на межфазной границе твердое тело — газ, жидкость — газ и относительно низкие значения поверх-

ностных энергий на границе твердое тело — жидкость и твердое тело — твердое тело способствовали хорошему смачиванию тугоплавких частиц, обеспечили действие капиллярных сил и в итоге совместно с процессами массопереноса под действием градиентов химических потенциалов компонентов привели к образованию структурированной дисперсной системы твердое тело — жидкость.

Следует отметить, что и после завершения жидкофазного спекания в объеме тела продолжают протекать процессы, связанные с переносом массы — рост частиц, проникновение поверхностно-активных металлов по контактным границам твердое тело — твердое тело, взаимная диффузия компонентов при соприкосновении композиционного тела с различными средами. Чтобы предвидеть поведение спеченного тела в различных условиях, необходимо раскрыть общие закономерности массопереноса веществ в композиции.

3. Массоперенос расплавов металлов пропиткой, диффузией, миграцией в спеченных телах

Согласно существующим представлениям в композиционных телах массоперенос жидких металлов осуществляется диффузией или действием капиллярных сил. Последний вид массопереноса наиболее обстоятельно исследован при пропитке пористых тугоплавких структур. Пропитка пористых структур жидкими металлами широко применяется для получения многих композиционных изделий различного назначения [44, 168]. В практике производства, как правило, выбирают такое сочетание жидких металлов и тугоплавкого скелета, которое обеспечивает самопроизвольное протекание процесса пропитки. Согласно второму началу термодинамики процесс протекает самопроизвольно, если при постоянной температуре и объеме в системе происходит убыль изохорно-изотермического потенциала. Для несжимаемых конденсированных фаз изменение изохорно-изотермического потенциала $\mathcal{F}$ системы, в которой протекает пропитка, описывается выражением [166]

$$\Delta\mathcal{F} = \varepsilon_{\text{тг}}\,\Delta S_{\text{тг}} + \varepsilon_{\text{жг}}\,\Delta S_{\text{жг}} + \varepsilon_{\text{тж}}\,\Delta S_{\text{тж}},$$

где $\Delta S_{\text{тг}}$, $\Delta S_{\text{жг}}$, $\Delta S_{\text{тж}}$ — изменение площади межфазных поверхностей соответственно твердое тело — газ, жидкость — газ, твердое тело — жидкость; $\varepsilon_{\text{тг}}$, $\varepsilon_{\text{жг}}$, $\varepsilon_{\text{тж}}$ — удельные свободные энергии на соответствующей границе.

В процессе движения жидкости по капиллярам происходит замена межфазной поверхности твердое тело — газ поверхно-

стью твердое тело — жидкость, а площадь поверхности жидкость — газ практически не изменяется. Учитывая эти соотношения, В. Н. Еременко [47] приводит следующее условие пропитки пористых тел жидкостью:

$$\varepsilon_{тг} - \varepsilon_{гж} > 0.$$

Движущей силой процесса проникновения жидкости в пористое тело является давление $P_к$, возникающее в капиллярах [198]

$$P_к = \frac{\sigma_{жг}}{S_к}(L_{жг} + L_{тг}\cos\Theta),$$

где $S_к$ — площадь поперечного сечения капилляра; $L_{жг}$, $L_{тг}$ — периметр, ограничивающий площадь контакта фаз соответственно жидкость — газ и твердое тело — газ.

Из приведенного общего выражения получают частные зависимости для конкретной формы капилляров. Так, давление, возникающее в квадратном капилляре, описывается следующим образом:

$$P_к = \frac{2\sigma_{жг}}{a_1}\left[\cos\Theta + \left(\frac{\pi}{4} - \Theta + \sin\Theta\cos\Theta\right)^{1/2}\right],$$

где a_1 — длина стороны квадрата.

Капиллярное давление в треугольном капилляре

$$P_к = \begin{cases} \frac{2\sqrt{3}}{a_2}\sigma_{жг}\left[\cos\Theta + 3^{-0,25}\sqrt{\frac{\pi}{3} - \Theta + \sin\Theta\cos\Theta}\right], & \text{если } \Theta < \frac{\pi}{3}; \\ \frac{4\sqrt{3}}{a_2}\sigma_{жг}\cos\Theta, & \text{если } \frac{\pi}{3} < 0 < \frac{\pi}{2}, \end{cases}$$

где a_2 — длина стороны треугольника.

Для цилиндрического капилляра имеем

$$P_к = \frac{2\sigma_{жг}}{r}\cos\Theta.$$

В некоторых случаях при пропитке пористых тел необходимо учитывать действие гравитационного поля, которое может либо благоприятствовать проникновению жидкости в капилляры, например, при пропитке тела сверху вниз, либо противодействовать потоку жидкости, либо при горизонтальном движении фронта жидкости в теле не оказывать влияния на массоперенос жидкости. Чтобы не усложнять второстепенными явлениями анализ кинетических закономерностей движения

жидкости в пористом теле, примем, что процесс пропитки протекает в таких условиях, когда действием гравитационного поля можно пренебречь

Кинетические закономерности пропитки пористых тел детально были изучены на моделях проникновения воды и органических жидкостей в систему параллельных капилляров, фильтровальную бумагу, древесину и другие материалы. Анализ этих исследований [116] показал, что для изученных систем существует параболическая зависимость между глубиной l проникновения жидкости в тело и временем t пропитки $l^2 = k_{\text{проп}}t$, где $k_{\text{проп}}$ — коэффициент пропитки, зависящий от свойств твердой и жидкой фаз.

Из указанной зависимости вытекает еще одно важное соотношение — скорость движения жидкости в пористом теле обратно пропорциональна глубине l:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{k_{\text{проп}}}{2l}. \quad (1.3)$$

Исследованиями [52, 53, 60] была подтверждена параболическая зависимость глубины проникновения от времени пропитки жидкими металлами пористых тугоплавких тел, установлен экспоненциальный закон изменения константы скорости процесса от температуры.

Используя установленные кинетические зависимости процесса пропитки пористых тел, А. В. Лыков дал его феноменологическое описание [116]. В основу теории был положен фундаментальный закон, согласно которому перенос субстанции вызывается градиентом потенциала соответствующего поля. Так, градиент температурного поля вызывает поток теплоты, градиент химического потенциала — диффузию компонентов, градиент потенциала электрического поля — поток заряженных частиц и т. п.

Для описания движения жидкости в пористых средах А. В. Лыков ввел понятие капиллярного потенциала. Капиллярный потенциал — это потенциальная энергия поля капиллярных сил, отнесенная к единице массы жидкости. Для цилиндрического капилляра имеем

$$\omega = \frac{2\sigma_{\text{жг}}}{\upsilon_{\text{ж}}} \frac{1}{R},$$

где $\upsilon_{\text{ж}}$ — плотность жидкости; $\frac{1}{R}$ — кривизна поверхности жидкость — газ.

Необходимо обратить внимание на то, что под действием капиллярного потенциала поток жидкости, смачивающей твер-

дое тело, направлен от низшего капиллярного потенциала к высшему. С учетом капиллярного потенциала и выражения (1.3) для скорости движения жидкости в цилиндрическом капилляре была получена зависимость

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r^2 \upsilon}{8\eta} \frac{\omega_{к} - \omega_{п.\,г}}{l},$$

где $\omega_{п.\,г}$ — потенциал гравитационного поля на высоте h.

Разность $\omega_{к} - \omega_{п.\,г}$ определяет избыточный капиллярный потенциал.

Для капилляров любого размера получаем

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r^2 \upsilon_{ж}}{8\eta} \frac{\partial \omega}{\partial l}.$$

Следовательно, скорость движения жидкости пропорциональна градиенту капиллярного потенциала. Это выражение является основой для вывода закона массопереноса в пористой среде, который имеет вид [116]

$$J = k_{\omega} \nabla \omega, \tag{1.4}$$

где $\nabla \omega$ — градиент капиллярного потенциала.

Коэффициент капиллярной проводимости для цилиндрических капилляров находят из зависимости

$$k_{\omega} = \frac{r^2 \upsilon}{8\eta} \int_{r_0}^{r} f_s(r)\, dr.$$

Здесь $f_s(r)$ — дифференциальная функция распределения пор.

Выражение (1.4) остается справедливым для капилляров любой формы. Прямая зависимость потока жидкости от градиента капиллярного потенциала является следствием зависимости (1.3), которая, как показали экспериментальные исследования, сохраняется неизменной для пористых тел с любой формой капилляров. Изменение формы капилляров влияет только на значение коэффициента k_{ω}. Пропитка жидкостью пористых тел возможна в том случае, если имеются открытые сообщающиеся поры. В практике изготовления композиционных изделий применяют тугоплавкие скелеты пористостью 40—50 %. При уменьшении пористости до 8 % в изделии возникают замкнутые полости, в которые не проникает жидкость, а изделия пористостью менее 8 % не пропитываются, потому что в них поры закрыты и представляют собой отдельные изолированные полости. В спеченных композиционных материалах, например WC—Co, WC—N, TiC—Ni, Cr_3C_2—Ni

пористость составляет около 0,2 %, размеры пор не превышают 100 мкм, поэтому процесс пропитки в спеченных композиционных телах протекать не может и если предположить, что при контакте с жидким металлом произойдет заполнение этих пор, то массоперенос будет несущественным и составит около 0,2 % (по объему). В таких композиционных телах массоперенос осуществляется по диффузионному механизму. Движущей силой диффузии компонентов в непрерывной среде является градиент их химических потенциалов. Химический потенциал компонента зависит от температуры, давления, концентрации и т. п. Изменение какого-либо из этих параметров вызывает диффузионный порок вещества. Если в объеме системы имеет место градиент температуры, то возникает термодиффузия, а при градиенте напряжений — бародиффузия. Наиболее детально изучена диффузия компонентов, вызываемая градиентом их концентраций. Первые исследования массопереноса вещества под действием разности концентраций компонентов исследовал в 1855 г. Фик. В его честь названы два фундаментальных закона диффузии. Первый закон Фика устанавливает зависимость потока вещества J от градиента его концентрации

$$J_i = -D \operatorname{grad} \rho_i.$$

Знак «минус» означает, что массоперенос осуществляется из области с большей концентрацией компонента в область с меньшей его концентрацией, т. е. вектор потока и единичный вектор градиента концентрации имеют различные направления.

На основании первого закона Фика и закона сохранения массы выводится второй закон, описывающий изменение концентрации компонента в пространстве и времени,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho,$$

где ∇^2 — оператор Лапласа.

В представленном виде законы Фика описывают диффузию компонентов в непрерывной среде, на которую они не оказывают существенного влияния, и фактически являются справедливыми для однокомпонентной системы, находящейся при постоянной температуре и давлении. В реальных системах коэффициент диффузии D является функцией концентрации, поэтому второй закон принимает форму нелинейного дифференциального уравнения.

Для описания диффузии в двух- и многокомпонентных системах применяют аппарат термодинамики необратимых про-

цессов, созданный на постулатах Онзагера и теоретических положениях, разработанных И. Пригожиным [140].

Первый постулат Онзагера устанавливает линейную зависимость плотности потока I свойства i системы от всех действующих термодинамических сил $X_к$. Первый постулат обобщает известные законы Фурье, Фика, Ома, согласно которым поток субстанции пропорционален градиенту интенсивной величины, вызывающей этот поток. Линейная зависимость от суммарного действия термодинамических сил справедлива для состояний системы, близких к равновесным. Это условие определяет область применения термодинамики необратимых процессов.

Второй постулат устанавливает зависимость между скоростью изменения энтропии ϑ системы и термодинамическими силами

$$T\frac{d\vartheta}{dt}=\sum j_i X_i.$$

Важное значение второго постулата Онзагера состоит в том, что он вводит в термодинамику новый параметр — время. Второй постулат указывает путь выбора термодинамических сил. Если термодинамические силы выбраны в соответствии со вторым постулатом, то справедливыми являются соотношения взаимности для коэффициентов Онзагера $L_{ik}=L_{ki}$.

Эти соотношения взаимности коэффициентов именуют третьим постулатом. Исходя из основных положений термодинамики необратимых процессов и принимая вакансионный механизм диффузии, получают систему уравнений, описывающую диффузию атомов 1 и 2 в двухкомпонентной системе [17]

$$J_1=-kT\left(\frac{L_{11}}{\rho_1}-\frac{L_{12}}{\rho_2}\right)\operatorname{grad}\rho_1;$$

$$J_2=-kT\left(\frac{L_{22}}{\rho_2}-\frac{L_{12}}{\rho_1}\right)\operatorname{grad}\rho_2.$$

Здесь плотности потоков и концентрации рассматриваются как независимые величины. Если выражения $kT\left(\frac{L_{11}}{\rho_1}-\frac{L_{12}}{\rho_2}\right)$ и $kT\left(\frac{L_{22}}{\rho_2}-\frac{L_{12}}{\rho_1}\right)$ отождествлять с коэффициентами диффузии D_{ik}, то для многокомпонентной системы получим первый закон Фика

$$J_i=-\sum_{k=2}^{N} D_{ik}\operatorname{grad}\rho_k \quad (i=2,\ 3,\ \ldots,\ N).$$

Для многокомпонентной системы из первого закона Фика получают второй закон [182]

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \operatorname{div}\left(\sum_{k=2}^{N} D_{ik} \operatorname{grad} \rho_k\right).$$

Чтобы описать перенос какого-либо атома в жидкой среде, необходимо знать коэффициент его диффузии. В этом направлении был выполнен ряд теоретических работ, в которых коэффициент диффузии выражался через определенные свойства среды и вещества — вязкость, теплоту испарения, температуру плавления, коэффициент активности и т. п. Гидродинамическая теория, развитая Эйнштейном на основании работ Стокса, дает зависимость коэффициента диффузии от вязкости жидкости η и размера атомов r

$$D = kT/6\pi\eta r.$$

Это уравнение применимо для идеальных растворов, у которых атомы растворенного вещества больше атомов растворителя:

Исходя из флуктуационного механизма, Сволин [264] установил связь коэффициента диффузии и теплоты испарения одного моля жидкости. В связи с рядом допущений, сделанных этим автором, полученную зависимость коэффициента диффузии от температуры и теплоты испарения рекомендуется использовать только для качественной оценки.

Новый подход к теории диффузии жидких металлов был развит с позиций модели жестких сфер. Анализируя работы в этой области, авторы [90] предлагают следующее выражение для коэффициента диффузии:

$$D = 0{,}28\left(\frac{\pi k T_{\text{пл}}}{M}\right)\frac{(\eta_m/\eta)^{1/2}}{[(10T_{\text{пл}}\upsilon_M/T\upsilon) - 1]},$$

где υ_M — средняя атомная плотность; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления: $\eta_m/\eta^{1/2} = 0{,}73$.

Анализ работ, посвященных исследованиям механизма диффузии атомов в жидких металлах, показывает, что в настоящее время не существует единой теории, удовлетворительно описывающей массоперенос атомов в жидкостях. На основании выполненных исследований можно констатировать, что коэффициент диффузии в жидкости определенным образом зависит от ее вязкости, теплоты испарения, температуры плавления диффундирующего вещества. Достоверные данные, характеризующие коэффициенты диффузии атомов в жидких метал-

лах, были получены экспериментально. Подробный разбор методов определения коэффициентов диффузии элементов в жидких металлах дан в работе [90].

При описании диффузии в спеченных композиционных материалах необходимо учитывать, что жидкая фаза представляет собой многокомпонентный расплав, состоящий из атомов связующего металла и атомов тугоплавкой фазы, который находится в каналах толщиной 0,1—30 мкм, образованных частицами размером 1—5 мкм. Это означает, что на диффузию поверхностно-активных элементов заметное влияние будет оказывать межфазная поверхность твердое тело — жидкость. В целом описание диффузии компонентов в жидкой фазе композиционных тел с учетом взаимного влияния всех компонентов и граничных эффектов связано с большими трудностями. Некоторые из этих трудностей могут быть преодолены путем подбора составов композиций. Для исследований диффузионных процессов удачной комбинацией следует признать композиции WC—Ni и WC—Co. Кобальт и никель имеют близкие значения температур плавления, теплоты испарения, вязкости, размеров атомов, а также атомных масс (табл. 4). Исходя из теоретических и экспериментальных исследований диффузии в жидких металлах [90, 264], на основании этих данных (табл. 4) можно утверждать, что кобальт и никель имеют близкие по значению коэффициенты взаимной диффузии и не влияют на процесс диффузии каждого из них. Эти предпосылки явились основой при проведении исследований массопереноса в контактирующих образцах из композиций WC—Co и WC—Ni. При температуре 1390 °C образцы размерами 5 × 8 × 35 мм приводили в контакт друг с другом гранью 5 × 8 мм. При температуре 1390 °C кобальтовая фаза в композиции WC—Co и никелевая фаза в композиции WC—Ni находились в жидком состоянии, поэтому в период выдержки происходила взаимная диффузия кобальта и никеля через

Таблица 4. **Характеристики физических свойств кобальта и никеля**

Металл	T, K [87]	Молярная теплота плавления, кДж/моль [46]	Молярная теплота испарения, кДж/моль [87]	Атомный объем при $T_{пл}$, см³/г × × атом [46]	Размер атома, мкм (× 10⁻⁴)	Атомная масса, г · атом [153]	Вязкость $\eta \cdot 10^3$, Па · с [6]
Кобальт	1765	15,70	382,7	7,4	1,250	58,94	4,80
Никель	1726	17,66	374,3	7,4	1,245	58,69	5,00

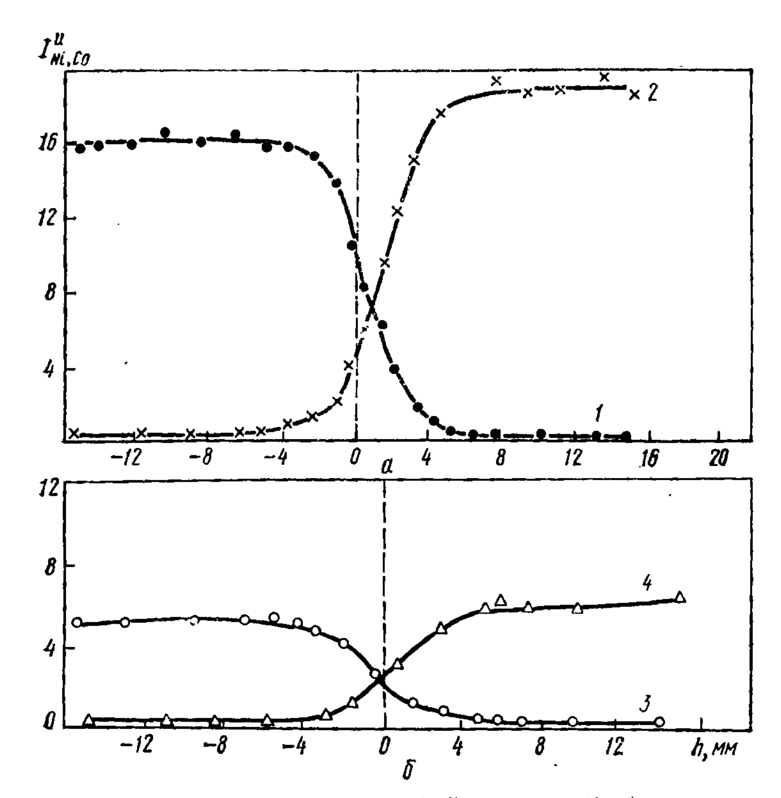


Рис. 1. Распределение кобальта (1, 3) и никеля (2, 4) в контактирующих образцах ВК32—ВН32 (а), ВК6—ВН6 (б) после выдержки в течение 360 с.

жидкую фазу. Характеристики исследованных образцов приведены в табл. 5. Распределение кобальта и никеля в образцах исследовали рентгеноспектральным методом. О концентрации элементов судили по интенсивности их характеристического излучения. В образцах ВК6—ВН6 и ВК32—ВН32 произошла взаимная диффузия атомов никеля и кобальта на одинаковую глубину около 5 мм в каждый из контактирующих образцов (рис. 1). Несколько меньшая глубина проникновения кобальта и никеля в образцах ВК6—ВН6 (около 4 мм), по-видимому, вызвана большей извилистостью в них каналов, заполненных жидкой фазой, по сравнению с образцами ВК32—ВН32. В связи с тем, что карбид вольфрама не растворяет ни кобальт, ни никель, диффузия этих элементов протекала через жидкую фазу, насыщенную углеродом и вольфрамом. Объемное содержание связующего металла в

Таблица 5. **Химический состав и свойства исследуемых образцов WC—Co и WC—Ni**

Образцы	Состав % (по массе)			Удельная поверхность карбида вольфрама $S_V \cdot 10^{-4}$, $см^2/см^3$	Содержание жидкой фазы при 1390 °С, об. %
	WC	Co	Ni		
ВК6	94,10	5,90	—	3,0	13,75
ВН6	94,00	—	6,00	3,6	14,94
ВК32	67,95	32,05	—	2,8	60,95
ВН32	68,8	—	31,2	3,0	62,3

образцах ВК6—ВН6 не изменилось и составило 9,4 ±0,5 %, а в образцах ВК32 — ВН32 — около 45%.

Неожиданные результаты были получены в контактирующих образцах ВК32—ВН6 и ВК6—ВН32 (рис. 2). Исследования распределения элементов по длине контактирующих образцов ВК32—ВН6 показали, что в образцы ВК32 никель не проник, наблюдалось проникновение только кобальта в композицию ВН6 на глубину до 12 мм. После выдержки 6 мин в образцах ВН6 образовалась зона *А* (рис. 2, *а*) глубиной 4 мм, в которой никель также не был обнаружен. Содержание связующего металла в образце ВН6 увеличилось от 9,4 до 38 % (по объему) в слоях, прилегающих к поверхности соприкосновения с образцом ВК32. В контактирующей паре ВК6—ВН32 наблюдали аналогичный характер распределения никеля (рис. 2, *б*). Из опытных данных следует, что в образцах ВК6—ВН32 и ВК32—ВН6 кроме диффузионного действовал еще какой-то неизвестный механизм массопереноса.

Чтобы раскрыть этот механизм, необходимо выделить его «в чистом виде», т. е. устранить диффузию и возможное действие капиллярных сил, которые имели место на поверхности образца, где соприкасались три фазы — твердая, жидкая и газообразная [98, 99]. Для этой цели из спеченной композиции, содержащей 5,9 Со и 94,1 % WC (по массе) изготовили беспористые сферические образцы диаметром 20 мм, которые при температуре 1370 °С погружали в расплав кобальта, насыщенный вольфрамом и углеродом. Постоянство температуры, давления, состава жидкой фазы в объеме образцов и в окружающем их расплаве кобальта обеспечивало равенство химических потенциалов компонентов и исключало их массоперенос диффузией. В связи с тем, что в рассматриваемой системе отсутствовала газовая среда, возникновение капиллярного давления также исключалось.

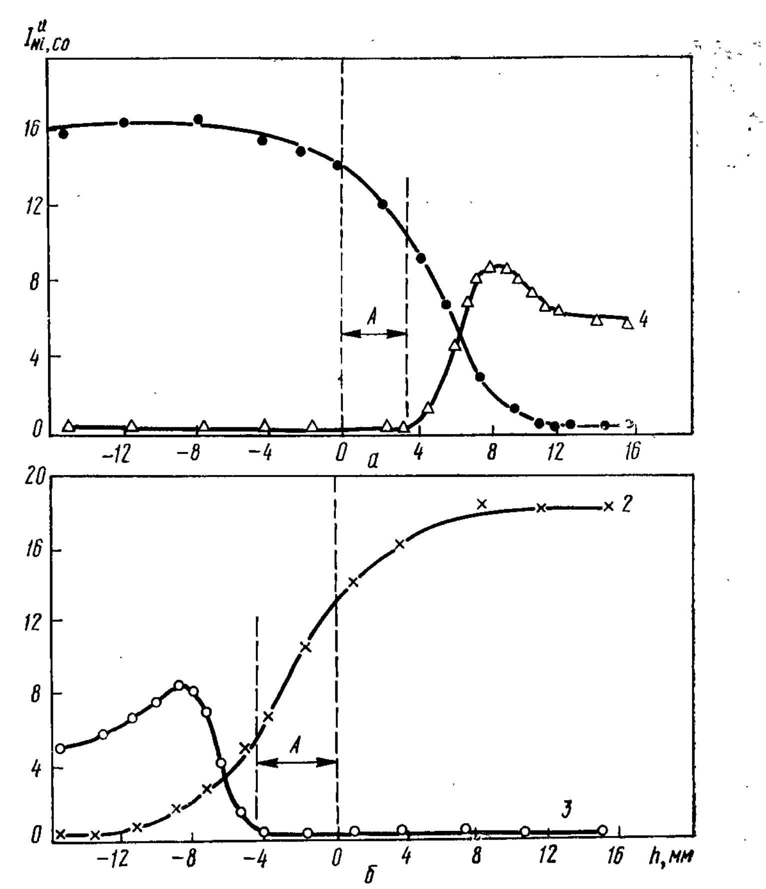


Рис. 2. Распределение кобальта (1, 3) и никеля (2, 4) в контактирующих образцах ВК32—ВН6 (а) и ВК6—ВН32 (б) после выдержки в течение 360 с.

Исследованиями установлено, что жидкий расплав кобальта интенсивно проникал в сферические образцы, при этом объем их увеличился в 1,89 раз, объемное содержание связующего металла в образцах — в 4 раза и достигло 40 % (рис. 3), удельная поверхность частиц карбида вольфрама практически не изменилась, а площадь контактной поверхности уменьшилась в 3–4 раза (рис. 4). Анализ частотных кривых распределения случайных сечений двугранных углов в образцах (рис. 5) показал, что в начальном состоянии в образцах частицы карбида вольфрама образовали двугранные углы величиной 40, 60 и 90° в примерно равном соотношении.

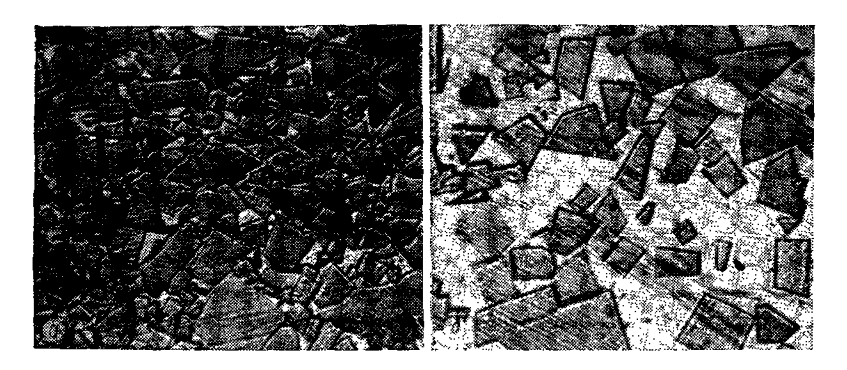


Рис. 3. Микроструктура композиции WC—Co в начальном состоянии (*а*) и после взаимодействия с расплавом кобальта (*б*), × 1500.

В результате проникновения жидкого расплава кобальта доля двугранных углов, 40 и 60°, заметно уменьшилась, а доля двугранных углов 90° существенно возросла. Равенство концентраций кобальта, вольфрама и углерода в жидкой фазе образцов и в расплаве исключало массоперенос компонентов диффузией, а отсутствие газообразной фазы в объеме образцов и на их поверхности устраняло действие капиллярных сил. Оба эти механизма не могли оказать заметного влияния на изменение содержания кобальта в образцах.

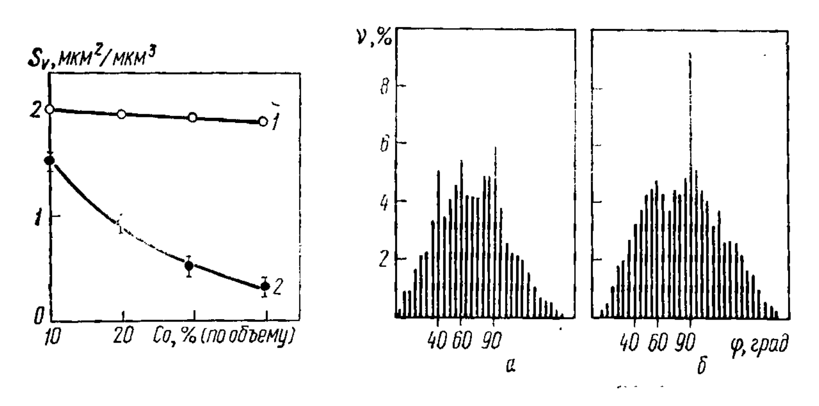


Рис. 4. Зависимость площади удельной (*1*) и контактной (*2*) поверхности частиц карбида вольфрама от поглощенного композицией WC—Co расплава кобальта.

Рис. 5. Частота появления случайных сечений двугранных углов φ в начальном состоянии (*а*) композиции WC—Co и после поглощения расплава кобальта (*б*).

Увеличение объема в 1,89 раза, уменьшение площади контактной поверхности тугоплавких частиц, исчезновение двугранных углов размером 40 и 60° свидетельствует о перестройке карбидного скелета в образцах и образовании нового стереометрического расположения частиц, при котором они образуют преимущественно двугранные углы 90°. Кристаллы карбида вольфрама имеют форму удлиненных призм. Расчет показывает, что новая ориентация таких кристаллов с образованием преимущественно двугранных углов 90° возможна только при увеличении объема образцов, что и было зафиксировано в опытах. Присутствие дополнительного объема расплава кобальта позволяет реализовать эту возможность, и в то же время процесс перестройки карбидного скелета вызывает приток жидкого расплава в объем образцов, а новые порции кобальта благоприятствуют последующей переориентации частиц.

Вторую серию опытов провели с твердосплавными цилиндрическими образцами диаметром 35 мм, длиной 20 мм, в торце которых была выполнена усеченная сферическая полость объемом 4 см^3. В вакуумной печи при температуре 1370 °С в эту полость вводили последовательно по 3,5 см^3 расплава кобальта. После выдержки 3—5 мин введенная порция расплава полностью поглощалась образцами. Образец объемом 15,63 см^3 поглотил 14,0 см^3 жидкого расплава кобальта. После поглощения каждой порции расплава кобальта наблюдали соответствующее увеличение объема образцов. Эти опыты показали, что происходит не избирательный массоперенос компонентов (Co, W, C) из расплава в образцы, а поглощение всего раствора, содержащего по массе 64,0 % Co, 33,8 % W, 2,2 % C. В результате поглощения расплава кобальта объем образцов увеличился в 1,8 раза.

Совокупность полученных экспериментальных данных показывает, что массоперенос жидкого расплава кобальта в спеченные образцы осуществляется в результате процессов, связанных с перестройкой тугоплавкого скелета. Массоперенос расплава кобальта в образцах представляется как течение жидкой фазы по каналам, образованным тугоплавкими частицами.

На основании проведенных исследований можно сделать следующее заключение: спеченные композиционные тела, состоящие из тугоплавких частиц и связующего металла, при температуре выше температуры плавления связующего металла самопроизвольно поглощают жидкие расплавы; в композиционных телах существует особый вид массопереноса, который обусловлен структурной перестройкой тугоплавкого

скелета и не может быть сведен ни к диффузионному, ни к капиллярному механизму.

Последующие главы посвящены в основном исследованиям установленного явления — поглощения жидких металлов спеченными композиционными телами. В отличие от известных механизмов диффузии и течения жидкости под действием капиллярных сил новый вид массопереноса был определен как миграция жидкой фазы.

4. Некоторые методы исследования миграций расплавов металлов

Композиционные материалы, состоящие из тугоплавких частиц и связующего металла, относятся к дисперсным системам. Наиболее типичным представителем этого класса систем являются композиции на основе карбидов переходных металлов. Преимущественно на этих материалах были проведены исследования миграции расплавов металлов (табл. 6).

Отличительной особенностью указанных композиций является хорошая смачиваемость расплавами металлов тугоплавкой фазы и частичное ее растворение. Процесс жидкофазного спекания изделий завершается образованием хорошо развитого карбидного скелета, пронизанного связующим металлом. Количество пор в исследованных образцах не превышало 0,2 %. Они представляли отдельные изолированные полости диаметром до 80 мкм.

Чтобы исследовать в композиционных телах непосредственно процесс миграции жидкой фазы, необходимо исключить массоперенос диффузией. Для достижения указанной цели в объеме системы поддерживали одинаковые температуру, давление и концентрации компонентов. В соответствии с этими требованиями опыты проводили при постоянной температуре, обеспечивающей существование жидкой фазы в композиции. Перегрев композиции выше температуры плавления ее связующего металла обычно не превышал 50 °С. При более высоких температурах в композициях интенсифицировались процессы роста частиц, что вносило определенную погрешность в эксперимент. Исследования, как правило, были выполнены в вакууме с остаточным давлением 1,5—0,1 Па, которое поддерживалось постоянным в течение опыта.

По фазовому составу спеченные композиции относятся к заэвтектическим материалам, жидкая фаза в них представляет собой расплав, насыщенный компонентами тугоплавкой фазы. Чтобы не допустить образования градиента концентра-

Таблица 6. **Характеристики исследованных композиций**

Композиция	Состав, % (по массе)					Содержание жидкой фазы при 1370 °С, (по объему)	Удельная поверхность частиц твердой фазы, мкм²/мкм³
	Co	Ni	WC	TiC	Cr_3C_2		
ВК2	2,05	—	97,95	—	—	4,9	3,1
ВК4	3,85	—	96,15	—	—	9,1	2,9
ВК6	5,90	—	94,10	—	—	13,8	3,0
ВК6М	5,90	—	94,10	—	—	13,8	3,6
ВК6В	5,90	—	94,10	—	—	13,8	2,0
ВК8	7,60	—	92,40	—	—	17,5	3,2
ВК8В	8,20	—	91,80	—	—	18,8	2,1
ВК10	9,65	—	90,35	—	—	21,8	2,9
ВК15	14,30	—	85,70	—	—	31,1	2,6
ВК20	20,10	—	79,90	—	—	41,9	2,9
ВК25	24,50	—	75,50	—	—	49,4	2,9
ВК32	32,05	—	67,95	—	—	60,7	2,8
ВН6	—	6,00	94,00	—	—	13,9	3,6
ВН10	—	9,98	90,02	—	—	22,5	3,6
ВН15	—	13,80	86,20	—	—	30,8	3,6
ВН20	—	20,12	79,88	—	—	41,7	3,6
ТН20	—	30,39	—	69,61	—	23,2	2,0
ТН30	—	46,68	—	53,32	—	38,2	2,1
ТН50	—	64,35	—	35,65	—	—	1,9
ТК20	30,50	—	—	69,50	—	22,4	1,8
ТК50	62,75	—	—	37,25	—	—	1,6
КХН6	—	7,20	—	—	92,8	—	0,81
КХН12	—	14,20	—	—	85,8	—	0,78
КХН20	—	21,20	—	—	78,8	—	0,78
КХН25	—	27,8	—	—	72,2	—	0,71
КХН30	—	31,4	—	—	68,6	—	0,70

ций компонентов, в исследованиях применяли расплавы металлов, насыщенные соответствующими компонентами. Соблюдение перечисленных выше условий позволило исключить массоперенос диффузией и изучить только закономерности миграции жидкой фазы в композиционных телах.

Структурные превращения, возникающие в композиции при миграции жидкой фазы, исследовали методом погружения тела в расплав металла, идентичный по составу жидкой фазе в композиции. При исследовании кинетики процесса миграции в спеченных композиционных телах важно исключить влияние второстепенных факторов на этот процесс. На конечные результаты экспериментальных исследований определенное влияние оказывает форма образца и условия его охлаждения. Очевидно, что охлаждение образца и кристаллизация связующей фазы должны протекать в течение очень короткого времени, позволяющего зафиксировать распределение жидкости в образце. Контролирующим звеном в этом процессе является

скорость кристаллизации жидкой фазы. Движение фронта кристаллизации определяется не только перепадом температур между поверхностью тела и его внутренними слоями, но и теплопроводностью закристаллизовавшегося слоя, а также количеством теплоты, выделяемым при затвердевании жидкой фазы. Задачи теплопроводности тел в процессе их охлаждения и затвердевания жидкости достаточно хорошо разработаны [75, 89, 120] и позволяют вычислить время затвердевания различных геометрических тел. Расчет, проведенный по формулам, представленным в работе [120], показывает, что при охлаждении в малоинерционных вакуумных печах кристаллизация расплавов кобальта, никеля, железа и меди по всему объему образцов размерами 5 × 8 × 70 мм завершается за 1—2 с, т. е. практически мгновенно фиксируется распределение жидкой фазы по длине образцов. Если жидкий металл проникает через торец указанного образца, то до момента достижения жидкостью противоположного конца образца процесс может рассматриваться как массоперенос в полубесконечном стержне. Такие образцы целесообразно применять для исследования кинетических закономерностей процесса миграции жидкой фазы в композиционных материалах.

Миграция расплава металла представляет собой течение жидкой фазы по каналам, образованным тугоплавкими частицами. На движение жидкости влияет сечение каналов, величина которых зависит от размера тугоплавких частиц. Если композиция состоит из частиц различных размеров, то возникают каналы с неодинаковым гидравлическим сопротивлением, а при их большом числе композиционное тело становится неоднородным для движущейся жидкости, что может внести значительные искажения в кинетику миграции жидкой фазы. В связи с этим в исследованиях необходимо применять однородные по зернистости образцы, в которых отсутствуют скопления крупных частиц или связующего металла.

В настоящее время не существует надежных методов определения истинных размеров частиц в композиции. Наиболее совершенным является определение удельной поверхности частиц по шлифу [149]. Этот метод был использован для оценки дисперсности тугоплавкой фазы в образцах. При определении удельной поверхности частиц и удельной контактной поверхности измеренную площадь поверхности относили к единице объема тугоплавкой фазы.

Одним из центральных вопросов в исследованиях процесса миграции расплавов металлов является определение с высокой точностью содержания связующей фазы в различных точках объема композиционного тела. Наиболее приемлемым

для этой цели следует признать локальный рентгеноспектральный анализ. Обычно этот метод применяют для определения состава фаз в микрообъеме образца. В процессе миграции жидких металлов, например расплава кобальта в образцы из композиции WC—Co, состав фаз сохраняется постоянным, изменяется только их соотношение. В связи с этим для количественного определения содержания фаз известный метод был модернизирован [104]. Чтобы избежать влияния гетерофазной структуры композиции на результаты определения содержания связующего металла, интенсивность рентгеновского излучения регистрировали на участке длиной 1300 мкм при ширине зонда около 1 мкм. Такой зонд пересекал несколько сотен тугоплавких частиц и прослоек связующего металла. Это позволило получать усредненную интенсивность излучения исследуемых элементов. Интенсивность излучения элементов вдоль образцов измеряли последовательно на участках, расположенных параллельно один за другим с интервалом 250—500 мкм. На рисунках ряд экспериментальных точек опущен. Для количественной оценки содержания элементов применяли эталоны. При определении металлов группы железа точность метода составляла 0,5 % (по объему). Если связующая фаза имеет сложный химический состав, то о характере распределения элементов в образце можно судить по интенсивности их излучения, однако количественное определение фаз связано с некоторыми трудностями. В таких случаях объемное содержание фаз целесообразно определить по методу, предложенному А. А. Глаголевым [196]. Этот метод прост, производителен, но требует высокой разрешающей способности микроскопа.

Важной характеристикой спеченных композиционных тел является двугранный угол, образуемый тугоплавкими частицами в месте их контакта с жидкой фазой. Двугранный угол определяет условия механического равновесия контактной поверхности твердое тело — твердое тело и межфазных поверхностей твердое тело — жидкость. По изменению двугранного угла можно оценить роль поверхностных энергий в процессах, протекающих в композиционных телах.

В состоянии равновесия тугоплавкие частицы образуют большое количество равновеликих двугранных углов, равномерно расположенных и произвольно ориентированных в объеме композиционного тела. Если тело рассечем произвольной поверхностью, например плоскостью шлифа, получим набор случайных сечений двугранных углов, которые имеют значения от нуля до 180 °. Статистический анализ значений этих углов показывает, что наибольшая частота появления случай-

ных сечений углов соответствует истинному значению угла. Это положение впервые было обосновано применительно к гетерофазным сплавам Смитом [258] и затем успешно применялось другими исследователями при определении двугранных углов в сплавах и композициях [225, 247, 269].

Для статистической обработки значений случайных сечений двугранных углов необходимо иметь представительную выборку. В исследованиях композиции WC—Co Герленд [225] принял представительной выборкой 500 значений измеренных углов. По нашим данным, чтобы получить надежные данные в исследованных спеченных композиционных материалах, необходимо измерить не менее 1000 случайных сечений двугранных углов на нескольких полях зрения шлифа. В этом убеждают результаты, полученные при определении двугранных углов в композициях WC—Co, WC—Cu, Cr_3C_2—Co, Cr_3C_2—Ni, Cr_3C_2—Cu и др. Максимальное значение частоты появления угла 85° в композиции Cr_3C_2—Ni, содержащей 17 % Ni (по объему), стабилизировалось после 1348 измерений (табл. 7). Точность измерения углов зависит от структуры композиции, огранки тугоплавких частиц, их величины, качества приготовленного шлифа. В исследуемых композиционных материалах мы определяли двугранные углы путем по-

Таблица 7. **Значения частот распределения случайных сечений двугранных углов в композиции Cr_3C_2—Ni, %**

Число измерений	Интервалы углов, град							
	0—9	10—19	20—29	30—39	40—49	50—59	60—69	70—79
323	—	0,9	2,8	7,7	8,0	8,2	11,2	12,4
592	—	0,8	2,8	6,0	7,9	9,8	12,3	12,5
1348	—	0,7	3,0	6,0	10,6	10,1	10,3	11,1
1940	—	0,8	2,9	5,9	9,8	10,0	10,9	11,5

Продолжение табл. 7

Число измерений	Интервалы углов, град							
	80—89	90—99	100—109	110—119	120—129	130—139	140—149	150—159
323	14,2	15,1	7,8	3,1	3,7	4,3	0,6	—
592	13,8	13,8	8,9	3,5	4,4	3,2	0,3	—
1348	14,8	11,1	9,1	5,9	3,0	2,7	1,3	0,3
1940	14,7	11,9	9,0	5,1	3,4	2,8	1,0	0,3

строения частотных кривых, при этом измеряли 1500—2000 значений случайных сечений углов с абсолютной ошибкой, не превышающей 5 °.

В стереометрической металлографии математически строго доказано, что в результате рассечения плоскостью множества случайно ориентированных двугранных углов имеет место равенство средних значений двугранных углов в пространстве и средних значений их сечений плоскостью [43]. Следовательно, для определения пространственного двугранного угла достаточно найти среднее значение плоских углов, измеренных на шлифе. Оба метода определения двугранного угла — построением частотных кривых случайных сечений углов и определением средней величины этих углов — равноценны. Однако применительно к композиционным материалам метод построения частотных кривых случайных сечений двугранных углов является предпочтительным, так как он позволяет определить существование нескольких двугранных углов в композиции, что наиболее ярко выразилось в системе WC—Co.

В композиционных материалах, как правило, тугоплавкие частицы частично растворяются в жидкой фазе. В момент затвердевания жидкой фазы растворимость тугоплавкой фазы резко снижается, а избыточное ее количество выпадает на готовых центрах кристаллизации — тугоплавких частицах. В композиции WC—Co в расплаве кобальта при температуре плавления эвтектики (1320 °C) растворяется 36 % WC (по массе). При этой же температуре в твердом растворе кобальта содержится 10% WC (по массе). Если в образце WC—Co выше температуры плавления кобальтовой фазы содержалось 50 % WC и 50 % жидкой фазы (по объему), то после затвердевания кобальтовой фазы объемное содержание карбида вольфрама увеличится до 61 %, а кобальтовой фазы соответственно уменьшится и составит 39 %. Такое изменение в соотношении связано с выпадением вольфрама из расплава кобальта в процессе его затвердевания. Значительные изменения объемного соотношения фаз после затвердевания композиции вносят заметные погрешности при определении истинных углов в композиции. Фактически на шлифе измеряют углы, возникающие в период затвердевания образцов. Истинное расположение частиц в жидкой фазе можно оценить, введя соответствующие поправки с учетом указанных выше особенностей кристаллизации композиций. В некоторых случаях, чтобы определить, существуют ли вообще в системе равновесные двугранные углы, достаточно установить, сохраняется ли в условиях опыта тугоплавкий скелет. Если тугоплавкий скелет разру-

шается, т. е. исчезает контактная поверхность твердое тело — твердое тело и остается только поверхность твердое тело — жидкость, то, очевидно, в такой системе равновесные двугранные углы не могут образоваться.

5. Миграция расплавов металлов в композициях на основе карбида вольфрама

Чтобы уяснить закономерности и особенности миграции жидкой фазы в спеченных композиционных телах, необходимо знать поверхностные и объемные свойства фаз, условия их равновесия, растворимость компонентов, составы, температуры плавления соединений и т. п. Некоторые из этих данных могут быть получены из анализа диаграмм состояния систем W—C—Co и W—C—Ni.

Диаграмма состояния системы W—C—Co. Систематические исследования диаграммы состояния этой системы были начаты в 1936 г. М. М. Бабичем [8] и Такедой [265], а затем продолжены Герлендом [224], Нортоном [254], И. Н. Чапоровой [194]. Диаграмму состояния системы W—C—Co, построенную на основе обобщения результатов ряда работ, приводит В. И. Третьяков [170]. Особое внимание исследователи [8, 224, 254] уделили изучению областей диаграммы состояния, прилегающих к геометрической линии разреза Co—WC. Выше линии Co—WC находится трехфазная область $\gamma + WC + C$, а ниже — двуфазная область $\gamma + WC$, за которой располагается поле существования фаз $\gamma + WC + \eta_1$. Кроме указанных фаз, в системе W—C—Co имеются фазы η_2 и $\varkappa$. В кобальтовом углу диаграммы расположено поле существования фазы γ, которая имеет область гомогенности и представляет собой раствор углерода и вольфрама. Карбидная фаза WC состоит из вольфрама и углерода в стехиометрическом соотношении. Рентгеновскими исследованиями установлено, что кобальт не растворяется в карбиде вольфрама [8, 181, 224, 254].

Процессы растворения фаз и изменения их состава в зависимости от температуры могут быть уяснены на основе диаграммы псевдобинарной системы Co—WC, которая получается путем вертикального разреза тройной диаграммы состояния системы W—C—Co через кобальтовый угол по линии Co—WC. Реальность такого разреза была доказана в работах [8, 265]. Упрощенный вид этой диаграммы представлен на рис. 6. В системе Co—WC в зависимости от содержания углерода γ-фаза плавится в интервале температур 1300—1370 °C. На диаграмме Co—WC отсутствует трехфазная область WC+

+ γ + ж, которая заменена прямой линией, соответствующей температуре 1340 °С. На этой же диаграмме состав жидкой фазы в зависимости от температуры определяется линией *а—б*. При повышении температуры возрастает растворимость карбида вольфрама в расплаве кобальта. Минимальное содержание карбида вольфрама в расплаве кобальта соответствует составу эвтектики γ + WC, обозначенной на диаграмме точкой

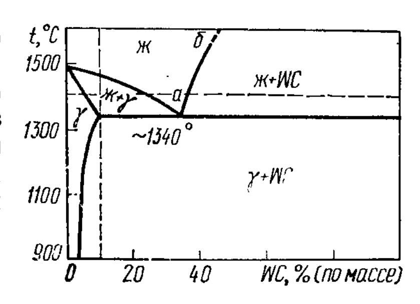


Рис. 6. Упрощенный вид разреза по линии WC—Co через кобальтовый угол диаграммы состояния системы W—Co [170].

а. Исследованиями [8, 79, 216, 254] установлено, что в системе Co—WC эвтектика содержит 35—37 % (по массе) карбида вольфрама. В литературных источниках приводятся различные температуры плавления эвтектики γ + WC [8, 224, 265]. Как отметил В. И. Третьяков [170], неодинаковые значения температуры плавления эвтектики γ + WC обусловлены различным содержанием углерода, растворенного в γ-фазе. Анализируя совокупность работ [8, 79, 224, 265], следует признать, что температура плавления эвтектики γ + WC с максимально допустимым содержанием растворенного углерода составляет 1300 °С, а с минимальным его содержанием — 1370 °С.

В процессе охлаждения заэвтектических составов, нагретых выше температуры солидус и ниже температуры ликвидус, растворенные в жидкой фазе углерод и вольфрам выкристаллизовывались на частицах карбида вольфрама. При температуре 25 °С содержание карбида вольфрама в γ-фазе не превышает 1—2 % (по массе) [193].

Спеченные композиционные материалы WC—Co, применяемые в промышленности, содержат 70—98 % WC и 2—30% Co (по массе). Таким образом, по составу спеченные материалы WC—Co являются заэвтектическими. Как следует из тройной диаграммы состояния W—C—Co при определенном содержании углерода композиционные материалы WC—Co являются двухфазными, состоящими из карбида вольфрама и γ-фазы, а нагретые выше температуры расплавления γ-фазы, они могут рассматриваться как двухфазная дисперсная система твердое тело — жидкость.

После завершения жидкофазного спекания в композиции WC—Co частички карбида вольфрама срастаются, образуя

тугоплавкий скелет, пронизанный расплавом кобальта. Такое строение спеченной композиции первыми предложили Давиль и Хиннюбер [215] после исследований прочностных характеристик карбидного скелета, полученного путем растворения в соляной кислоте кобальтовой связки из спеченных композиций. Позднее для объяснения зависимостей предела прочности на изгиб, сжатия, твердости от содержания связующего металла Герленд выдвинул гипотезу о том, что все частицы карбида вольфрама разделены прослойками кобальта и карбидного скелета не существует [226]. Эта гипотеза развивалась в работах отечественных [4, 5, 83, 84, 85, 86, 181] и зарубежных [214, 249] исследователей. Гипотеза о разделении частиц карбида вольфрама кобальтом обосновывалась тем, что с ее помощью легко объясняются некоторые зависимости физико-механических свойств композиций от содержания связующего металла. Следует отметить, что авторы упомянутых работ не представили прямых доказательств полного разделения кобальтом частиц карбида вольфрама, а приводимые ими косвенные доказательства не всегда подтверждаются экспериментальными данными, на что указал В. А. Ивенсен [62]. Более того, было показано, что зависимости физико-механических свойств композиций WC—Co от содержания в них связующего металла могут быть описаны и объяснены также с позиций существования карбидного скелета [63]. Многочисленные исследования деформации и разрушения карбидных частиц в композиции, стереологический анализ структуры, рентгенографические исследования напряжений в частицах карбида вольфрама [64—66, 82, 229] также указывают на существование карбидного скелета в композиции WC—Co. По сообщению Фишмейстера [223], методом локального рентгеноспектрального анализа, а также исследованиями на электронном микроскопе с разрешающей способностью $1 \cdot 10^{-2}$ мкм [186] и на дифракционном электронном микроскопе с разрешающей способностью около $3 \cdot 10^{-4}$ мкм [251] не было выявлено кобальтовых прослоек в зоне контакта частиц карбида вольфрама. По мнению исследователей [186, 223], структура спечённых материалов WC—Co характеризуется непрерывной связью частиц карбида вольфрама при содержании связующего металла 2—30 % (по массе). В последнее время точки зрения сторонников гипотезы существования непрерывного карбидного скелета в композиции WC—Co и ее противников в определенной мере сблизились. Обе стороны признают существование межкристаллитной зоны толщиной менее $1 \cdot 10^{-2}$ мкм, которая не имеет свойств ни γ-фазы, ни карбида вольфрама. Если принять во внимание, что ко-

бальт является поверхностно-активным металлом по отношению к карбиду вольфрама и к тому же способен проникать по его границам и разделять его частицы, то можно допустить, что в межкристаллитной зоне имеются адсорбированные атомы кобальта. Таким образом, межкристаллитная зона, по-видимому, представляет собой прослойку, состоящую из неупорядоченных атомов кобальта, вольфрама и углерода, следовательно, с точки зрения физических и термодинамических свойств она может рассматриваться как самостоятельная фаза. Эти представления вытекают также из теоретических положений термодинамики поверхностных явлений, развитых в работах [26, 146].

Таким образом, спеченные композиционные материалы на основе карбида вольфрама и кобальта при температурах выше температуры расплавления связующего металла могут быть представлены как грубодисперсная двухфазная система твердое тело — жидкость, у которой тугоплавкие частицы образуют карбидный скелет, пронизанный расплавом кобальта.

Миграция расплава кобальта в композиции WC—Co. Кинетические закономерности миграции расплава кобальта в композициях WC—Co были исследованы по методике массопереноса жидкости в полуограниченном стержне. Спеченные образцы с различными начальным содержанием связующего металла и удельной поверхностью частиц карбида вольфрама (см. табл. 6) приводили в контакт с расплавом кобальта, насыщенным вольфрамом и углеродом. В результате поглощения расплава кобальта в образцах существенно увеличилось содержание связующего металла. Максимальное содержание кобальта установлено в слоях образца, прилегающих к поверхности контакта с расплавом. По мере удаления от этой поверхности содержание кобальта уменьшилось до начальных его значений в образце (рис. 7).

Миграция расплава кобальта вызывает изменение структуры композиции: увеличивается содержание связующего металла, происходит рост толщины прослоек кобальтовой фазы, уменьшается контактная поверхность карбидных частиц (рис. 8). При исследованных выдержках изменение удельной поверхности карбидных частиц находилось в пределах погрешности метода. Проведенные исследования показали, что независимо от состава образцов после выдержки 6—8 мин в слоях, прилегающих к поверхности контакта, содержание кобальта увеличивается до 32 % (по массе) и при последующих выдержках не изменяется. Композиции, содержащие 32 % Co (по массе), не поглощают расплав кобальта.

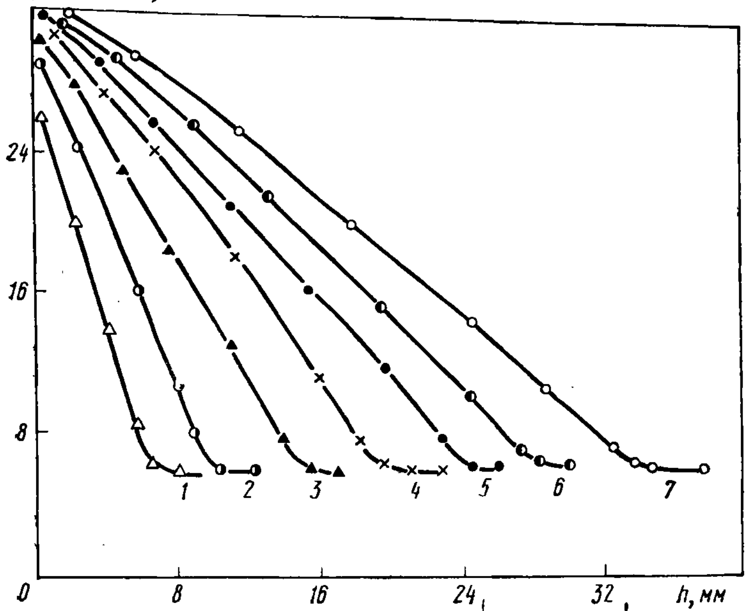


Рис. 7. Распределение кобальта по длине образцов ВК6В при различном времени контакта:

1 — 1,5 мин; 2 — 3 мин; 3 — 5 мин; 4 — 8 мин; 5 — 13 мин; 6 — 18 мин; 7 — 25 мин.

Следовательно, в композиционных материалах WC—Co существует предел насыщаемости жидким расплавом, соответствующий содержанию кобальта 32 % (по массе). Этот предел был достигнут на всех исследованных композициях WC—Co (см. табл. 6) независимо от их структуры и начального содержания связующего металла. В состоянии насыщения в композиции WC—Co содержание жидкой фазы при температуре 1370 °C составляет около 60 % (по объему). В этом случае в композиции все частицы разделены жидкостью и, по-видимому, сохраняют только точечные контакты. Произошла замена контактной поверхности WC—WC межфазной карбид вольфрама — жидкость. Опыт показывает, что образец WC—Co диаметром 20 мм, погруженный в жидкий кобальт, насыщенный вольфрамом и углеродом, интенсивно поглощает окружающий расплав, увеличиваясь в объеме. После выдержки 30 мин этот образец теряет форму, частички карбида вольфрама в соответствии с действием гравитационного поля осе-

дают на дне тигля, т. е. процесс поглощения расплава протекает до полного разрушения карбидного скелета.

Важной кинетической характеристикой исследуемого процесса является скорость движения жидкой фазы в спеченном теле. Она зависит от времени контакта и начального содержания связующего металла. В начальный момент взаимодействия образца с расплавом скорость движения жидкой фазы в композиции составляет 80 мкм/с, затем по мере увеличения времени контакта и глубины проникновения в образец она снижается до 8 мкм/с. С максимальной скоростью расплав кобальта движется в образцах, содержащих около 15 % (по массе) Co. При увеличении начального содержания кобальта в образцах более 15 мас. % скорость движения расплава снижается и стремится к нулю при содержании кобальта 32 % (по массе).

Количество жидкости, протекающее через единицу площади в единицу времени, называется потоком. Фиксируя в различное время миграции глубину проникновения жидкости в образец и установив распределение ее содержания на этой глубине, можно рассчитать величину потока q расплава кобальта. Расчет показывает, что величина потока обратно пропорциональна времени контакта образца с расплавом. В течение первых 90 с поток расплава кобальта в образцах ВК15 составлял $1{,}92 \cdot 10^{-2}$ г/см$^2 \cdot$ с, в последующие 90 с он снизился до $1{,}47 \cdot 10^{-2}$ г/см$^2 \cdot$ с, а после выдержки 18 мин составлял $0{,}5 \cdot 10^{-2}$ г/см · с.

Миграция жидкой фазы протекает также и в объеме спеченных тел, приведенных в соприкосновение, если они имеют различное содержание связующего металла или различную удельную поверхность тугоплавких частиц. Исследования закономерностей миграции расплавов металлов в таких телах

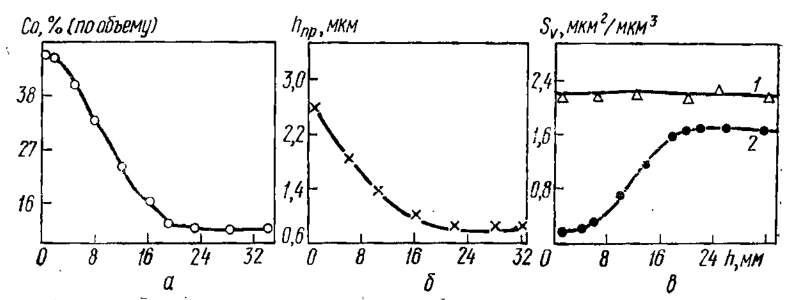


Рис. 8. Распределение коабальта (*а*), толщины прослоек связующего металла (*б*), площади удельной (*в*, *1*) и контактной (*в*, *2*) поверхностей частиц карбида вольфрама по длине образцов ВК6В после 8 мин контакта с расплавом кобальта.

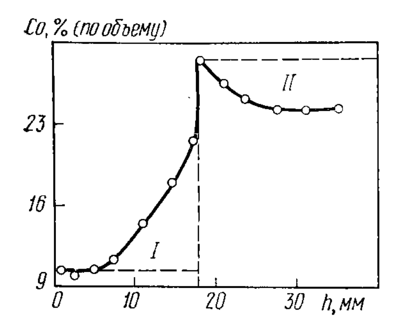


Рис. 9. Распределение кобальта в контактирующих образцах ВК6—ВК20 после выдержки 6 мин (место контакта обозначено штриховыми линиями).

были выполнены на компактных образцах, изготовленных из композиции WC—Co [105, 106]. После расплавления кобальтовой фазы в контактирующих образцах ВК6—ВК20 (10,0 и 30,7 % Co (по объему) соответственно) жидкая фаза мигрировала из образца ВК20 в образец ВК6 (рис. 9). Исследования проводились таким образом, что для движущейся жидкости образец ВК6 представлял полуограниченный стержень. В результате массопереноса расплава кобальта в образце ВК6 образовался слой с повышенным содержанием связующего металла. На рис. 9 начальное содержание кобальта в образце ВК6 показано уровнем *I*, а в образце ВК20 — уровнем *II*. В зависимости от времени контакта в образце ВК20 содержание кобальта уменьшилось по всей его длине и составило 27,9—22,3 % (по объему). В месте контакта образцов установили скачкообразное изменение содержания связующего металла.

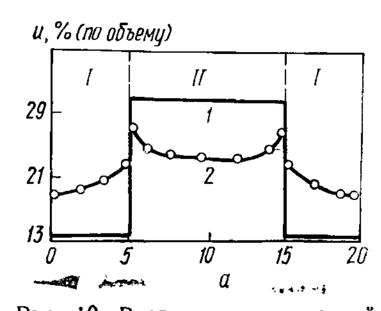
Процесс миграции жидкой фазы протекает в результате перестройки карбидного скелета и сопровождается изменением объемов образцов. После проникновения расплава кобальта объем образцов ВК6 увеличился, а образцов ВК20 уменьшился. Скачок содержания кобальта в месте контакта образцов вызван перестройкой тугоплавкого скелета и изменением объемов образцов. В образце ВК6 в период миграции жидкой фазы частицы карбида вольфрама перемещаются от центра к периферии, что связано с увеличением объема образца, а в образце ВК20, наоборот, частицы сближаются к центру. По-видимому, в зоне соединения между карбидными скелетами контактирующих образцов образуются достаточно прочные контакты, в результате чего частицы образца ВК6 препятствуют сближению частиц карбида вольфрама в слое образца ВК20, прилегающем к поверхности контакта. В результате такого воздействия в этом слое сохраняется содержание жидкой фазы, близкое к исходному в образце ВК20.

Различные направления перегруппировки частиц карбида вольфрама в образцах ВК6 и ВК20 являются одной из причин скачкообразного изменения содержания кобальта в зоне кон

такта. Действие слоев образца ВК6 на образец ВК20 ослабевает с удалением от поверхности контакта, что создает более благоприятные условия для перегруппировки частиц карбида вольфрама в удаленных слоях образца ВК20 и для поступления жидкой фазы из этих объемов в образец ВК6. В образце ВК6 процесс миграции жидкой фазы охватывает меньшую область, чем в образце ВК20. Это, по-видимому, связано с тем, что композиция ВК6 имеет более развитый и прочный карбидный скелет и прослойки кобальта меньшего сечения, чем композиция ВК20, поэтому образец ВК6 оказывает большее сопротивление движению жидкой фазы. Массоперенос жидкой фазы ограничивается структурной перестройкой тугоплавкой фазы образцов ВК6, а также гидравлическим сопротивлением, создаваемым тугоплавким скелетом. Первый фактор мало изменяется в течение всего процесса миграции, а гидравлическое сопротивление увеличивается по мере проникновения жидкости в образец. Увеличение сопротивления движению расплава кобальта вызвало снижение его скорости во времени. В начальный период скорость движения жидкой фазы составила 16 мкм/с, а после выдержки 13 мин уменьшилась до 5 мкм/с. Миграция жидкости в контактирующих образцах происходит в три—пять раз медленнее, чем при взаимодействии с расплавом кобальта. Это связано в первую очередь с большей перестройкой тугоплавких скелетов, протекающей одновременно в обоих образцах и более высоким гидравлическим сопротивлением, чем в случае поглощения расплава кобальта из окружающей среды при погружении образцов или при миграции по методике полуограниченного стержня.

Исследования, выполненные с образцами ВК6—ВК20, дают определенные представления о кинетике миграции жидкой фазы между различными областями композиционного тела и раскрывают некоторые особенности этого процесса, в частности появление граничных эффектов, связанных с различным характером перестройки тугоплавких скелетов.

Представляют определенный интерес результаты исследований по влиянию исходной структуры и состава композиции WC—Co на массоперенос расплава кобальта. Чтобы добиться полного протекания миграции жидкой фазы во всем объеме образцов, их длина была уменьшена до 5—10 мм, а время контакта увеличено до 80 мин. Исследования показали, что в контактирующих образцах ВК6—ВК15—ВК6 происходило выравнивание содержания жидкой фазы (рис. 10, *а*). В зоне контакта этих образцов, так же как и при контакте образцов ВК6—ВК20, наблюдали скачкообразное изменение содержания жидкой фазы, связанное с граничным эффектом перегруп-



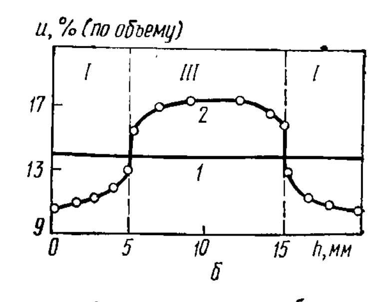


Рис. 10. Распределение жидкой фазы в контактирующих образцах ВК6—ВК15—ВК6 (*а*) и ВК6—ВК6М—ВК6 (*б*):
1 — начальное состояние; *2* — после выдержки 40 мин; *I* — ВК6; *II* — ВК15; *III* — ВК6М.

пировки карбидных частиц. В образцах ВК6 и ВК15 частицы карбида вольфрама имели одинаковую удельную поверхность. Следовательно, в соответствии с диаграммой состояния системы Co—WC при постоянной температуре в образцах был идентичный состав жидкой фазы. Это означает, что химические потенциалы компонентов в жидкой фазе обоих образцов были равны. Различное количество жидкости одинакового состава, естественно, не влияет на значения химического потенциала компонента в этой фазе. Таким образом, в контактирующих образцах ВК6—ВК15—ВК6 массоперенос протекал по механизму миграции. Миграция жидкой фазы развивалась по следующей схеме. В образце ВК15 перегруппировка частиц обеспечивала их уплотнение, в результате чего освобождалось некоторое количество жидкой фазы, которая поступала в образец ВК6, где происходило разрыхление скелета (увеличение объема, уменьшение площади контактной поверхности и т. п.). В предыдущих исследованиях по взаимодействию композиции WC—Co с расплавом кобальта было установлено, что обе композиции ВК6 и ВК15 поглощают жидкую фазу. Из результатов перераспределения расплава кобальта в контактирующих образцах ВК6—ВК15 следует, что композиция ВК6 обладает большей всасывающей силой, чем ВК15. Только в результате действия такого соотношения сил возможно уплотнение карбидных частиц в композиции ВК15.

В контактирующих образцах ВК6—ВК6М—ВК6, различающихся только размером частиц карбида вольфрама (см. табл. 6), в результате миграции жидкой фазы самопроизвольно возник градиент содержания связующего металла (рис. 10, *б*). В этой паре уплотнение карбидных частиц происходило в композиции ВК6, а рост содержания связующего металла наблюдали в образце ВК6М. Образец ВК6М, имеющий более дис-

персные карбидные частицы, обладает бо́льшей всасывающей силой по сравнению с образцом ВК6, что и явилось, по-видимому, движущей силой миграции расплава кобальта из композиции ВК6 в ВК6М. Уход жидкости из образца ВК6 вызвал перестройку его тугоплавкого скелета, и только вследствие такой перегруппировки частиц реализовалась возможность миграции жидкой фазы в образец ВК6М. Перегруппировка частиц предполагает разрушение существующих контактов и образование новых. Отметим, что тугоплавкий скелет не является застывшей структурой. В нем постоянно происходят процессы разрушения одних контактов и образования новых, при этом сохраняется высокая связность скелета в целом. Постоянное обновление контактов связано с увеличением размеров карбидных частиц. Когда на эту структуру накладывается какое-то поле напряжений, в нашем случае связанное с всасывающей силой соседней композиции, то перестройка скелета приобретает направленный характер — в сторону уплотнения частиц или уменьшения контактной зоны.

В процессе миграции жидкой фазы перегруппировка частиц в композиции WC—Co происходит преимущественно по механизму растворение — осаждение. Этому способствует хорошая смачиваемость и частичное растворение твердой фазы в расплаве кобальта. Образование градиента содержания жидкой фазы в контактирующих образцах ВК6—ВК6М— ВК6 является чисто миграционным эффектом. Его необычность состоит в том, что он возникает при отсутствии градиента химических потенциалов компонентов в жидкой фазе образцов. Строго говоря, концентрация углерода и вольфрама в расплаве кобальта образца ВК6М должна быть несколько выше, чем в расплаве кобальта образца ВК6, так как удельная поверхность частиц карбида вольфрама в образце ВК6М на 30-% больше таковой образца ВК6. В связи с этим можно было бы ожидать диффузию углерода и вольфрама из образца ВК6М в ВК6. Однако течение жидкой фазы в образец ВК6М настолько велико, что зафиксировать обратный диффузионный поток вольфрама и углерода не было возможности.

Выполненные исследования миграции расплава кобальта в контактирующих образцах требуют объяснения, почему всасывающая сила композиции ВК6М больше, чем композиции ВК6, а всасывающая сила последней превышает действие композиции ВК15. Обоснованный ответ на эти вопросы мы постараемся дать во второй главе при рассмотрении механизма миграции расплавов металлов в композиционных телах.

Полученные данные указывают на то, что содержание расплава кобальта и дисперсность тугоплавких частиц оказывают

определенное влияние на процесс миграции жидкой фазы в спеченных композициях. Влияние каждой из этих величин можно сформулировать следующим образом. Если композиции имеют одинаковый размер тугоплавких частиц, но различное содержание жидкой фазы, то расплав металла мигрирует в композицию с меньшим содержанием жидкости. При прочих равных условиях расплав металла мигрирует в композицию с меньшим размером частиц. Как показали исследования, влияние размера частиц композиции может быть настолько сильным, что возникает градиент содержания жидкой фазы. Совместное влияние обоих факторов может либо привести к выравниванию содержания связующего металла по объему образцов, либо вызвать самопроизвольное возникновение градиента содержания жидкой фазы в композиции.

В контактирующих образцах в результате миграции жидкой фазы происходят структурные изменения. Количественную оценку этих изменений рассмотрим на примере образцов, различающихся составом и структурой, а именно: ВК6—ВК15 и ВК10М—ВК8В. В первом сочетании образцов происходит выравнивание содержания расплава кобальта, а во втором — увеличение градиента содержания жидкой фазы. Образцы ВК10М и ВК8В отличаются друг от друга не толь ко содержанием связующего металла, но и удельной поверхностью карбидных частиц.

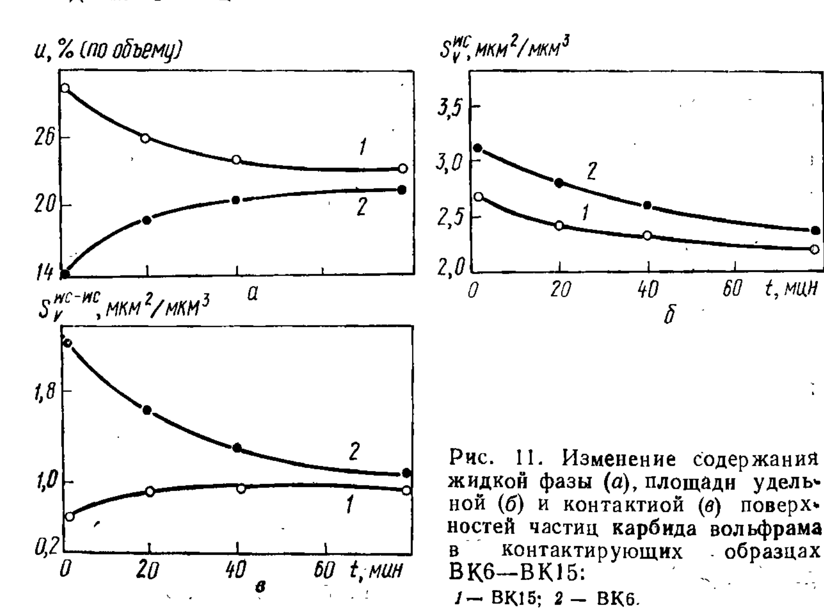


Рис. 11. Изменение содержания жидкой фазы (*а*), площади удельной (*б*) и контактной (*в*) поверхностей частиц карбида вольфрама в контактирующих образцах ВК6—ВК15:

1 — ВК15; *2* — ВК6.

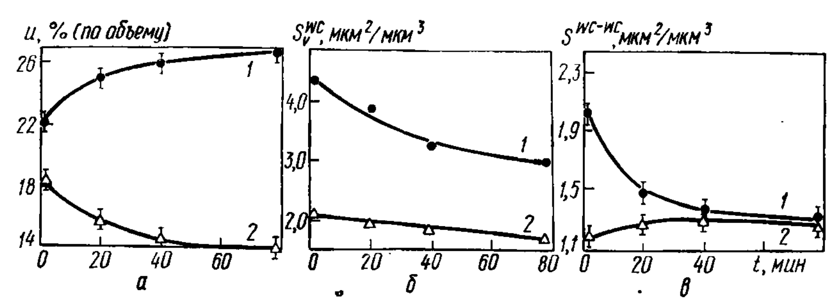


Рис. 12. Изменение содержания жидкой фазы (*а*), площади удельной (*б*) и контактной (*в*) поверхностей частиц карбида вольфрама в контактирующих образцах ВК10М—ВК8В:
1 — ВК10М; *2* — ВК8В

После выдержки 80 мин в композиции ВК6—ВК15 практически завершилось выравнивание содержания расплава кобальта (рис. 11). Одновременно с перераспределением расплава кобальта протекала перекристаллизация карбидных частиц, что привело к уменьшению их удельной поверхности на 20 % по сравнению с начальным состоянием. Уменьшение удельной поверхности карбидных частиц происходило в обоих образцах с одинаковой скоростью, следовательно, этот процесс не мог заметно повлиять на характер перераспределения жидкой фазы.

В композициях ВК10М—ВК8В расплав кобальта мигрировал в образец ВК10М, в результате чего разность содержания жидкой фазы в них увеличилась в два раза (рис. 12). Удельная поверхность карбидных частиц композиции ВК10М после выдержки в течение 20 мин уменьшилась на 10 % и после выдержки 80 мин — на 32 %, а крупнозернистой композиции ВК8В — соответственно на 6 и 15 %.

Массоперенос расплавов никеля и железа в композиции WC—Co. Спеченные образцы из композиции WC—Co при температуре 1390 °С интенсивно поглощают расплав никеля. В слоях образца, прилегающих к поверхности контакта, расплав никеля полностью вытеснил кобальт в более глубокие слои, в результате чего образовалась зона *I*, состоящая только из карбида вольфрама и никелевой связки (рис. 13). Следующая зона *II* представляла собой карбидный скелет, пронизанный связующим металлом, состоящим из никеля и кобальта. Содержание никеля по толщине зоны *II* уменьшилось, а кобальта увеличилось. Зона *II* формировалась в результате совместного действия миграции жидкой фазы в образце

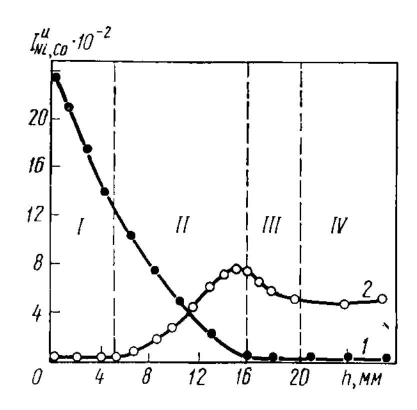


Рис. 13. Распределение никеля (*1*) и кобальта (*2*) в композиции ВК6 после контакта с расплавом никеля в течение 8 мин.

и взаимной диффузии никеля и кобальта. В зоне *III* был обнаружен только кобальт, содержание которого несколько превосходило содержание кобальта в начальном состоянии образца. Повышенное содержание кобальта в зоне *III*, по-видимому, обусловлено его миграцией из зон *I* и *II*, где расплав кобальта был полностью или частично замещен расплавом никеля. Процесс миграции жидкой фазы не коснулся зоны *IV*, поэтому в ней сохранился начальный состав. В процессе миграции расплава никеля содержание связующего металла в образцах увеличилось. Максимальное содержание связующего металла наблюдали в слое образца, прилегающем к поверхности контакта с расплавом никеля, и по мере удаления от поверхности контакта содержание связующего металла убывало по зависимости, близкой к линейной.

Основываясь на теоретических разработках [90, 264], можно утверждать, что коэффициенты взаимной диффузии кобальта и никеля одинаковы, следовательно, образование зоны *I*, свободной от расплава кобальта, и его вытеснение в более глубокие слои могло произойти в том случае, если в композиции WC—Co миграция жидкой фазы превалировала над диффузией компонентов. Рентгеноспектральные исследования распределения элементов в образцах, контактировавших с расплавом железа, показали такой же характер распределения элементов (рис. 14).

Массоперенос расплавов меди и олова в композиции WC—Co. Медь и олово являются характерными представителями металлов I^{а}—IV^{а} подгрупп периодической системы элементов. Оба этих металла не растворяют ни вольфрам, ни углерод [183]. Жидкое олово не смачивает карбид вольфрама ($\Theta = 141\ ^\circ$). В отличие от олова жидкая медь смачивает карбид вольфрама ($\Theta = 20 \div 30\ ^\circ$). Это относится к взаимодействию чистых металлов с компактной твердой поверхностью. При высокотемпературном взаимодействии жидких меди и олова с поверхностью образцов из композиции WC—Co на характер смачивания будет оказывать заметное влияние

расплав кобальта, в котором растворяются медь и олово. В связи с этим с карбидом вольфрама будет взаимодействовать сложный по составу расплав, содержащий перечисленные выше элементы.

Исследования по взаимодействию спеченной композиции WC—Co с жидкой медью были выполнены при температурах 1200 и 1370 °С. При 1200 °С медь находится в жидком состоянии, а кобальтовая фаза в образцах — в твердом. При выдержке 8 мин происходило растворение кобальтовой фазы в жидкой меди и диффузия меди в кобальтовую фазу. После выдержки толщина слоя, заполненного медью, составила 0,2 мм. Скорость массопереноса жидкой фазы резко возросла при температуре 1370 °С. Глубина проникновения меди при 1370 °С составила 12 мм при такой же выдержке. Характер распределения меди по длине образцов, содержащих 5,9 % Co и 94,1 % WC (по массе), показан на рис. 15. Как и при исследованиях взаимодействия расплавов никеля, в образ-

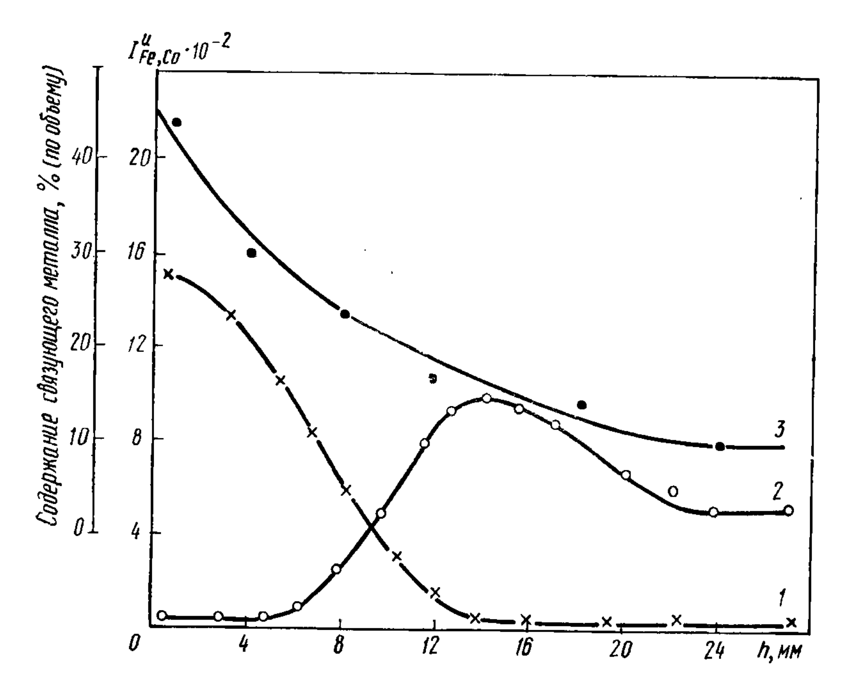


Рис. 14. Изменение интенсивности излучения железа (1), кобальта (2) и распределение содержания связующего металла (3) по длине образцов ВК6 после взаимодействия с расплавом железа в течение 8 мин.

цах было выявлено четыре зоны с различным составом связующего металла [103].

Локальным рентгеноспектральным анализом не выявлен кобальт в зоне *I*. Чтобы решить вопрос о содержании кобальта в этой зоне были применены более чувствительные химические методы. Образцы размерами 5 × 25× 35 мм гранью 5 × 35 мм приводили в контакт с жидкой медью и при температуре 1370 °C выдерживали 12 мин. За это время образовался слой толщиной 8 мм, содержащий медь и карбид вольфрама. После охлаждения слои, содержащие медь, отрезали алмазным кругом. Часть полученных таким путем образцов помещали в водный раствор медного купороса. Если на межзеренной поверхности частиц карбида вольфрама остались атомы кобальта, то они по реакции замещения должны переходить в раствор, а медь должна осаждаться на межзеренных границах карбида вольфрама. После выдержки 72 ч химическим анализом установлено присутствие ионов кобальта в растворе. Кроме того, предел прочности на изгиб образцов, подвергнутых воздействию раствора купороса, уменьшился на 30 % и составил 800 МПа против 1200 МПа в контрольных образцах, не находившихся в растворе купороса. Уменьшение прочности образцов связано, по-видимому, с переходом в раствор адсорбированных атомов кобальта из контактных границ частиц карбида вольфрама и ослаблением связи WC—WC в карбидном скелете. Эти опыты косвенно подтверждают гипотезу о том, что в контактной зоне карбидных частиц есть адсорбированные атомы кобальта.

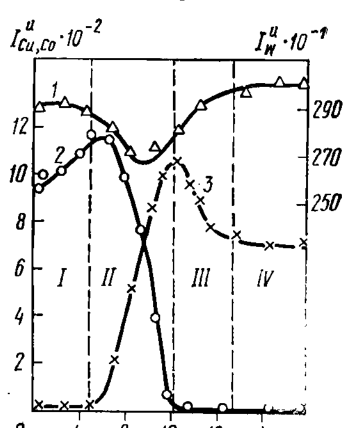


Рис. 15. Изменение интенсивности излучения вольфрама (*1*), меди (*2*) и кобальта (*3*) по длине образцов ВК6, контактировавших с жидкой медью:

I—IV — зоны.

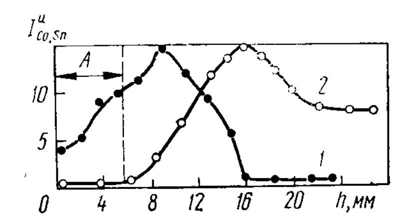


Рис. 16. Изменение интенсивности излучения олова (*1*) и кобальта (*2*) по длине образцов ВК6 после взаимодействия с жидким оловом.

Согласно нашим исследованиям при температуре 1370 °С спеченные композиции WC—Co поглощали жидкое олово (рис. 16). Характер распределения элементов по длине образцов, а также распределения содержания связующего металла был такой же, как и в процессе миграции жидкой меди. Определенный интерес представляет образование слоя *А*, состоящего из олова и карбида вольфрама. Эти результаты свидетельствуют о том, что процессы миграции жидкой фазы в спеченных композициях могут быть использованы для создания уникальных свойств в композиционном теле.

Проникновение жидкого олова в каналы композиции сечением 0,5—2,0 мкм и вытеснение из них расплава кобальта свидетельствует о том, что в спеченных композиционных телах при температурах, обеспечивающих существование в них жидкой фазы, действует достаточно мощная всасывающая сила.

Миграция жидких металлов в композиции WC—Ni. Прежде чем приступить к описанию закономерностей миграции жидкой фазы в композиции WC—Ni, следует остановиться на диаграмме состояния системы W—C—Ni и вытекающих из нее структурных особенностях сплавов WC—Ni.

Первые исследования диаграммы состояния системы W—C—Ni выполнил Такеда [265], затем М. М. Бабич [170] и в последнее время этими вопросами занимается И. Н. Чапорова [192—194].

Диаграмма состояния системы W—C—Ni имеет область существования фаз γ' + графит, прилегающую к линии Ni—C. К этой области прилегает поле существования фаз WC × γ' + графит, которое сменяется двухфазной областью γ' + WC. В никелевом углу расположено поле существования фазы γ'. Фаза γ' представляет раствор вольфрама и углерода в никеле. В отличие от диаграммы состояния системы W—C—Co в системе W—C—Ni двухфазная область γ' + WC не прилегает к линии Ni—WC, а смещена к более богатой вольфрамом области γ' + WC + η_1. В треугольнике Ni—WC—W—Ni имеются фазы η_1, η_2, η_3, которые представляют собой сложные соединения вольфрама, никеля и углерода. Составы спеченных композиций WC—Ni определяются двухфазной областью существования фаз γ' + WC. В структуре композиций могут встречаться третьи фазы — графит или η_1-фаза. В системе W—C—Ni разрез по линии Ni—WC не является псевдобинарным, так как линия Ni—WC пересекает трехфазное поле γ' + WC + графит. Фаза γ' плавится в интервале температур 1320—1420 °С. Температура как начала ее плавления, так и окончательного расплавления зависит от содержания углерода [170]. В двухфазной композиции

WC—Ni, насыщенной углеродом, полное расплавление γ'-фазы завершается при 1350—1360 °С. Это обстоятельство было учтено при исследовании миграции жидкой фазы в композиции WC—Ni. Применяя спекание в контролируемой газовой среде, получали двухфазные композиции с максимальным содержанием углерода в области γ' + WC. Исследования миграции жидкой фазы проводили при температуре 1390 ± ± 5 °С, обеспечивая перегрев композиции на 30—40 °С по отношению к температуре полного расплавления γ'-фазы. По данным М. М. Бабича [170], при этой температуре жидкая никелевая фаза растворяет до 40 % WC (по массе). При затвердевании жидкой никелевой фазы избыточный карбид вольфрама выкристаллизовывается на частицах карбида вольфрама, имеющихся в композиции.

Сопоставительный анализ показывает, что диаграммы состояния систем W—C—Co и W—C—Ni мало различаются между собой. Близкими являются температуры плавления кобальтовой и никелевой фаз, составы эвтектик, растворимость карбида вольфрама в жидкой фазе, термические и термодинамические характеристики фаз. Различия в поверхностных свойствах расплавов кобальта и никеля также несущественные. При температуре 1550 °С поверхностное натяжение жидкого кобальта составляет 1,936 Дж/м^2 и никеля 1,924 Дж/м^2 [240]. Легирующие элементы вольфрам, молибден, титан, медь и др. одинаково влияют на поверхностное натяжение этих металлов [58, 176].

Краевой угол смачивания карбида вольфрама жидкими кобальтом и никелем равен нулю [255]. Наши исследования показали, что расплав никеля, насыщенный углеродом и вольфрамом, так же как и расплав кобальта, является поверхностно-активным по отношению к карбиду вольфрама и проникает по границам карбидных частиц в поликристаллических образцах. Совокупность этих данных позволяет сделать предположение, что основные кинетические закономерности миграции расплавов металлов в спеченной композиции WC—Ni могут быть такими же, как и в композиции WC—Co, что подтверждено результатами экспериментальных исследований [109]. При температуре 1390 °С образцы из спеченной композиции ВН6 интенсивно поглощали расплав никеля, насыщенный углеродом и вольфрамом, в результате чего в образцах увеличилось содержание связующего металла (рис. 17). По мере удаления от поверхности контакта с расплавом никеля содержание связующего металла убывает по зависимости, близкой к линейной. После выдержки 8 мин в слоях, прилегающих к поверхности контакта с расплавом никеля,

содержание связующего металла составило 45 % (по объему) или 32 % (по массе). Это содержание никеля соответствует пределу насыщения композиции WC—Ni расплавом металла. Состояние насыщения композиции WC—Ni наступает при полной замене контактной поверхности WC—WC межфазной WC—Ni. Увеличение связующего металла в образцах вызвало изменение структуры композиции. Рост содержания никелевой фазы сопровождался увеличением толщины ее прослоек. По мере удаления от поверхности контакта с расплавом никеля уменьшилось содержание связующего металла и соответственно уменьшалась усредненная толщина прослоек никеля (от 2,2 до 0,8 мкм). При поглощении жидкой фазы образцами в течение выдержки 3—25 мин не было зафиксировано существенного изменения удельной поверхности частиц. В то же время по мере увеличения объемного содержания никеля от 10 до 42 % удельная контактная поверхность частиц карбида вольфрама уменьшилась в девять раз и составила $0{,}2 \cdot 10^4$ $см^2/см^3$. Изменение объема образцов, сечения прослоек никелевой фазы, удельной контактной поверхности карбидных частиц свидетельствуют о том, что процесс миграции расплава никеля в композиции WC—Ni связан с перестройкой карбидного скелета образцов и, по-видимому, развивается по такому же механизму, как и процесс миграции расплава кобальта в спеченной композиции WC—Co.

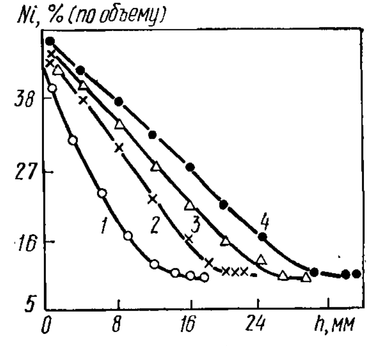


Рис. 17. Распределение никеля по длине образцов ВН6 при различном времени контакта:
1 — 3 мин; *2* — 8 мин; *3* — 11 мин; *4* — 15 мин.

При взаимодействии образцов из спеченной композиции WC—Ni с расплавом кобальта, насыщенным вольфрамом и углеродом, выявлено четыре слоя, различающихся составом связки и структурой композиции—наружный слой, содержащий кобальтовую связку, затем слой с кобальт-никелевой связкой, слой с повышенным содержанием только никеля и слой, по составу и структуре соответствующий начальному состоянию композиции. Характер взаимодействия композиции WC—Ni с медью и оловом такой же, как и композиции WC—Co, каких-либо заметных различий или особенностей в распределении элементов по длине образцов по сравнению с композицией WC—Co выявлено не было.

6. Миграция расплавов металлов в композиционных материалах Cr_3C_2—Ni

Композиционные материалы на основе карбида хрома имеют высокую твердость, жаропрочность, коррозионную стойкость в различных агрессивных средах, низкую адгезионную способность в парах трения со сталью и ряд других свойств, которые обусловили все возрастающее их применение в различных областях техники [29, 31, 168]. Чтобы удовлетворить требования, предъявляемые к композиционным материалам на основе карбида хрома, в настоящее время проводятся исследования, направленные на дальнейшее улучшение их физико-механических свойств. Для достижения этой цели применяют легирование композиций фосфором, вольфрамом, карбидами переходных металлов [21, 71, 72, 213]. Новые свойства спеченных изделий могут быть получены также путем их обработки жидкими металлами. В отличие от общепринятых этот способ легирования позволяет создать переменный по объему тела состав связующего металла и различную структуру композиции в заданных участках тела, а в конечном виде — дифференцированные по объему изделия физико-механические свойства.

В опубликованной литературе имеется ограниченное число работ по взаимодействию непосредственно карбидов хрома с жидкими металлами [54, 208, 255]. Каких-либо высокотемпературных исследований взаимодействия спеченных композиций Cr_3C_2—Ni с жидкими металлами мы не выявили. Таким образом, чтобы разработать технологические процессы получения композиционных изделий с дифференцированными по объему физико-механическими свойствами, необходимо установить основные кинетические закономерности и особенности массопереноса жидкой фазы при высокотемпературном взаимодействии спеченной композиции Cr_3C_2—Ni с расплавами металлов.

Взаимодействие жидких металлов с карбидами хрома. Исследуя диаграмму состояния системы Cr—C, Блюм и Грант [32] установили существование трех устойчивых карбидов хрома $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 и Cr_3C_2, кристаллическая структура и свойства которых приведены в табл. 8. Последующие исследователи [33, 80, 242] подтвердили эти данные. Карбиды хрома $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3 впервые были обнаружены в легированных сталях, существование высшего карбида Cr_3C_2 в сталях установлено не было. Этот карбид в присутствии железа неустойчив, разлагается на углерод и карбид $Cr_{23}C_6$ или Cr_7C_3. Освободившийся углерод образует карбиды железа, которые, взаимо-

Таблица 8. **Состав и свойства карбидов хрома [153]**

Характеристика	$Cr_{23}C_6$	Cr_7C_3	Cr_3C_2
Содержание углерода, % (по массе)	5,68	9,01	13,34
Элементарная ячейка	Кубическая	Ромбическан	Ромбическая
Пространственная группа	$O_h^5 - Fm3m$	$D_{2h}^{16} - Pnma$	$D_{2h}^{16} - Pnma$
Температура плавления, °С	1518	1782	1895
Микротвердость, ГПа	16,31	18,46	17,66

действуя с карбидами хрома, дают сложные соединения [195]. По данным [32], в карбиде хрома $Cr_{23}C_6$ растворяется около 35 % Fe, а в карбиде хрома Cr_7C_3 — 40 % Fe (по массе). Эти карбиды растворяют также кобальт соответственно 20 и 26 % (по массе) и никель в количестве 6 % (по массе). Карбид хрома Cr_3C_2 не растворяет ни кобальт, ни никель. В отличие от $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3 карбид хрома Cr_3C_2 является устойчивым к воздействию кислот, обладает высокой твердостью и жаростойкостью в окислительной среде. Благодаря этим свойствам, высший карбид хрома стал основным компонентом композиционных изделий, в которых в качестве металла применяют никель или кобальт. Согласно исследованиям [61] при температуре 1375 °С карбид Cr_3C_2 образует с никелем эвтектику, содержащую около 30 % (по массе) карбида хрома в жидкой фазе. Температура плавления эвтектики Cr_3C_2—Ni не была подтверждена более поздними исследованиями Хиннюбера и Рюдигера [230], которые установили температуру плавления 1175 °С. Практика показывает, что в процессе спекания композиций Cr_3C_2—Ni жидкая фаза появляется при температуре около 1200 °С, что согласуется с результатами исследований [230]. По данным работы [61], карбид хрома Cr_3C_2 с кобальтом образует эвтектику при 1415 °С, эвтектика содержит около 35 % Cr_3C_2 (по массе). Данные [61] о температуре плавления эвтектики Cr_3C_2 + Со, по-видимому, завышены. Согласно нашим исследованиям, в композиции Cr_3C_2—Со жидкая фаза появляется при 1250 °С. Максимальная растворимость карбида Cr_3C_2 в твердом никеле и кобальте составляет около 8 %. При затвердевании жидкой фазы в спеченных композициях Cr_3C_2—Ni и Cr_3C_2—Со избыточный карбид хрома выкристаллизовывается на присутствующих частицах.

Некоторые данные о диаграмме состояния системы Ni—Cr—C и Co—Cr—C были получены авторами работ [241, 242], которые построили равновесную диаграмму плавления в области, богатой никелем и кобальтом, а также изотермические сечения тройных диаграмм при температуре 800 °C. Костер и Шпенер [242] установили, что в системе Ni—Cr—C при температуре 1045 °C протекает эвтектическая реакция ж ⇄ γ_{Ni} + Cr_3C_2 + C. Тройная эвтектика имеет следующий состав: 76,5 % Ni, 20,0% Cr и 3,5 % C (по массе). Из этих данных следует, что для появления легкоплавкой эвтектики в композиции Cr_3C_2—Ni достаточно иметь 0,42 мас. % избыточного углерода. В системе Co—Cr —C эвтектическая реакция ж⇄ γ_{Co} + Cr_3C_2 + C была выявлена при температуре 1230 °C и следующем содержании элементов: 77,5 % Co, 19,0 % Cr, 3,5 % C (по массе). Металлы группы железа хорошо смачивают карбид хрома Cr_3C_2 образуя нулевые краевые углы. Краевой угол смачивания медью в вакууме при температуре 1100 °C составляет 47 ° [255].

Таким образом, композиции Cr_3C_2—Ni относятся к системам, у которых жидкая фаза хорошо смачивает и частично растворяет тугоплавкие частицы. Жидкофазное спекание таких композиций завершается образованием беспористой структуры с развитым карбидным скелетом. На основании металлографического анализа, а также определения прочности композиции Cr_3C_2—Ni после удаления никелевой фазы авторы работы [32] установили, что при содержании карбида хрома более 60 % (по массе) существует непрерывный карбидный скелет.

Миграция расплава никеля в спеченной композиции Cr_3C_2—Ni. Образцы из композиции Cr_3C_2—Ni, погруженные при температуре 1280 °C в расплав никеля, насыщенный хромом и углеродом, поглощали жидкую фазу (рис. 18). После выдержек 30, 60, 90, 120 и 150 мин содержание никелевой фазы в образцах КХН20 увеличилось от 17 об.% соответственно до 28, 33, 37, 40 и 42 % (по объему). Содержание никеля 42-%, по-видимому, следует считать близким к насыщению. В композициях Cr_3C_2—Ni, содержащих 42% Ni, образуется около 62 % (по объему) жидкой фазы. При таком содержании жидкой фазы в образцах тугоплавкие частицы могут сохранить только точечные контакты. В результате охлаждения образцов, растворенный карбид хрома, выкристаллизовался на тугоплавких частицах. Массовое содержание карбида хрома в связке снижалось от 30 до 8 %, а объемное содержание карбидной фазы увеличивалось от 38 до 58 %. Значительное выпадение карбида хрома на туго-

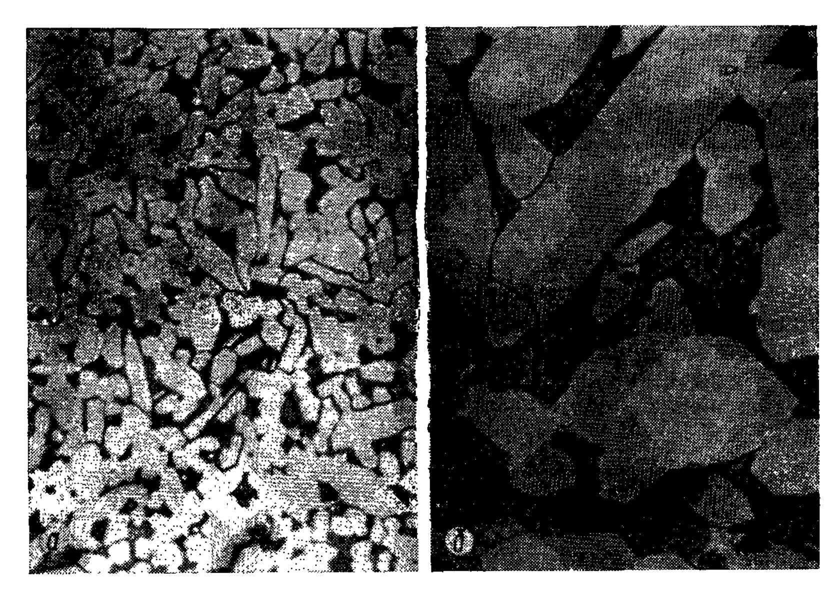


Рис. 18. Микроструктура образца КХН20 после взаимодействия с расплавом никеля, × 1000:

а — начальное состояние; *б* — после выдержки 60 мин

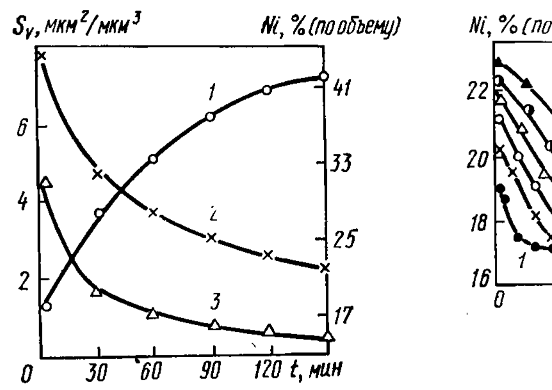
плавких частицах вызывало их срастание в местах соприкосновения.

Наряду с миграцией жидкой фазы в образцах происходил интенсивный рост частиц карбида хрома. Средний размер частиц, измеренный в плоскости шлифа, после выдержки 30 мин, увеличился от 6,3 до 13,2 мкм, а после выдержки 60 и 150 мин — соответственно до 19,5 и 25,0 мкм. В контрольных образцах КХН20, не контактировавших с расплавом никеля, после выдержек 30 и 60 мин средний размер частиц карбида хрома увеличился на 47 и 74 % соответственно, в то время как в образцах, контактировавших с расплавом никеля, он увеличился на 109 и 209 %. По-видимому, увеличение количества жидкой фазы в образцах способствовало росту частиц. Рост карбидных частиц вызвал уменьшение их удельной поверхности (рис. 19). На изменение площади межфазной поверхности композиции Cr_3C_2—Ni оказывали противоположное влияние рост частиц и миграция жидкой фазы. Первый фактор способствовал уменьшению межфазной поверхности твердое тело — жидкость, а второй — ее росту. По мере проникновения жидкого расплава никеля доля межфазной поверхности Cr_3C_2—Ni увеличилась от 0,44 в начальном

состоянии до 0,62; 0,66 и 0,72 соответственно после выдержек 30, 60, 150 мин, в то же время доля контактной поверхности Cr_3C_2—Cr_3C_2 уменьшилась от 0,56 до 0,38; 0,34 и 0,25 (см. рис. 19). Таким образом, основной движущей силой процесса миграции расплава никеля является уменьшение энергии системы, вызванное заменой контактной поверхности твердое тело — твердое тело межфазной поверхностью твердое тело — жидкость.

Результаты миграции расплава никеля в полуограниченные образцы представлены на рис. 20. Скорость миграции жидкой фазы была равна 3 мкм/с, т. е. на порядок ниже, чем в композициях WC—Co и WC—Ni.

Мы не выявили перераспределения жидкой фазы в контактировавших образцах с различным содержанием никеля: КХН30—КХН6, КХН30—КХН12, КХН30—КХН20 (рис. 21). При переходе микрозонда, например, от образца КХН12 к образцу КХН30 непосредственно за плоскостью контакта фиксировали рост объемного содержания никеля от 11,1 до 24,3 %. Увеличение выдержек при 1280 °С от 6 до 60 мин не оказало какого-либо влияния на характер распределения никеля в образцах. На основании выполненных исследований можно предположить, что скорость миграции расплава никеля в образцах ограничивается двумя факторами — прочностью карбидного скелета, образованного частицами после спека-



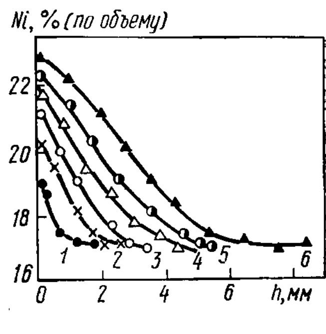


Рис. 19. Зависимость содержания никеля (*1*), площади удельной поверхности частиц карбида хрома (*2*), удельной контактной поверхности Cr_3C_2—Cr_3C_2 (*3*) в образце КХН20 от времени контакта с расплавом никеля.

Рис. 20. Распределение никеля вдоль образца КХН20 при различном времени контакта:
1 — 6 мин; *2* — 9 мин; *3* — 13 мин; *4* — 18 мин; *5* — 25 мин; *6* — 30 мин.

ния, и способностью жидкой фазы проникать по контактным границам частиц, вызывая тем самым их перекристаллизацию и перестройку. Исходя из этих факторов, прочность карбидного скелета следует рассматривать как определенный барьер, препятствующий процессу миграции жидкой фазы в образцах. В композиции Cr_3C_2—Ni, по-видимому, образуется достаточно прочный карбидный скелет, который в образцах КХН30—КХН6, КХН30—КХН12, КХН30—КХН20 успешно противостоит действию никелевого расплава.

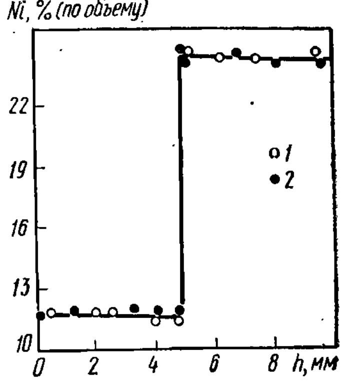


Рис. 21. Распределение содержания никеля в контактировавших образцах КХН30—КХН12 при различной выдержке:
1 — 6 мин; *2* — 60 мин.

Массоперенос расплава кобальта в композиции Cr_3C_2—Ni. О характере распределения элементов при взаимодействии образцов из композиции Cr_3C_2—Ni с расплавом кобальта, насыщенным хромом и углеродом, можно судить по интенсивности их рентгеновского излучения (рис. 22).

По мере удаления от поверхности контакта с расплавом кобальта интенсивность излучения никеля возрастает до значений, соответствующих его начальному содержанию в образцах, а кобальта — убывает до нулевых значений. В результате проникновения расплава кобальта наблюдается незначительное увеличение содержания связующего металла в слоях, прилегающих к поверхности контакта с расплавом кобальта. После выдержек 18, 25 и 30 мин в образцах КХН20 толщина слоя с повышенным содержанием связующего металла составила соответственно 2, 3 и 4 мм. Объемное содержание связующего металла плавно убывало в этих слоях от 19, 20, 21 % соответственно для выдержек 18, 25 и 30 мин до начального его содержания в образце (17 %). Увеличенное содержание связующего металла в слоях, по-видимому, возникло в результате миграции расплава

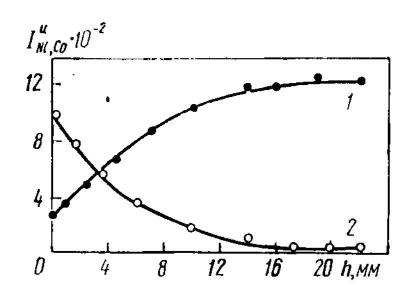


Рис. 22. Изменение интенсивности излучения никеля (*1*) и кобальта (*2*) по длине образца КХН20 после контакта с расплавом 18 мин.

кобальта в образцы и перестройки тугоплавкого скелета. Эти результаты хорошо коррелируют с данными, полученными при исследовании взаимодействия расплава никеля с композицией Cr_3C_2—Ni (см. рис. 20). В изученных образцах КХН12, КХН20, КХН25 и КХН30 не обнаружена зона, содержащая только кобальт и карбид хрома. Расплав кобальта не вытеснял никель в более глубокие слои образца и в отличие от взаимодействия расплава кобальта с композицией WC—Ni в образцах не образовались четыре зоны с различным содержанием и составом связующего металла, которые характерны были для композиций на основе карбида вольфрама. Это объясняется тем, что при взаимодействии расплава кобальта с композицией Cr_3C_2—Ni превалирует массоперенос диффузией, а доля миграции расплава, очевидно, незначительна. Чтобы сопоставить роль каждого из видов массопереноса — диффузии компонентов и миграции жидкой фазы — сравним массоперенос жидкой фазы в образцах, контактировавших с расплавом никеля, где протекала только миграция в чистом виде, с массопереносом при взаимодействии расплава кобальта с образцами Cr_3C_2—Ni, в которых протекала как диффузия компонентов, так и миграция жидкой фазы. В образцах Co / Cr_3C_2 —Ni скорость диффузии и глубина проникновения кобальта в три-четыре раза больше скорости миграции и глубины проникновения никеля в такие же образцы. После выдержки 18 мин в образцах КХН20 кобальт проник на глубину 16 мм (рис. 22). За это же время расплав никеля мигрировал в образцы КХН20 только на 4 мм (рис. 20). Из этих данных следует, что при выдержках до 18 мин влиянием миграции жидкой фазы на перераспределение компонентов в композиции Cr_3C_2—Ni в первом приближении можно пренебречь и распределение никеля и кобальта вдоль образцов описывать с позиций взаимной диффузии этих элементов в жидкой фазе.

Массоперенос жидкой меди в композиции Cr_3C_2—Ni. Рассмотрим взаимодействие каждого из компонентов композиции Cr_3C_2—Ni с жидкой медью. Жидкие никель и медь могут неограниченно растворяться друг в друге, углерод в жидкой меди практически не растворим. При температуре 1300 °С в меди растворяется около $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ % С (по массе). При 1070 °С хром образует с медью эвтектику, содержащую 1,5 % Cr (по массе) [183]. Распределение меди и никеля в исследованных образцах представлено на рис. 23. После выдержек 3 и 25 мин медь проникла на глубину соответственно 10 и 16 мм. По толщине этих слоев содержание меди уменьшалось по мере удаления от поверхности образца с жидкой медью, а содержание никеля увеличивалось до исходного. По-

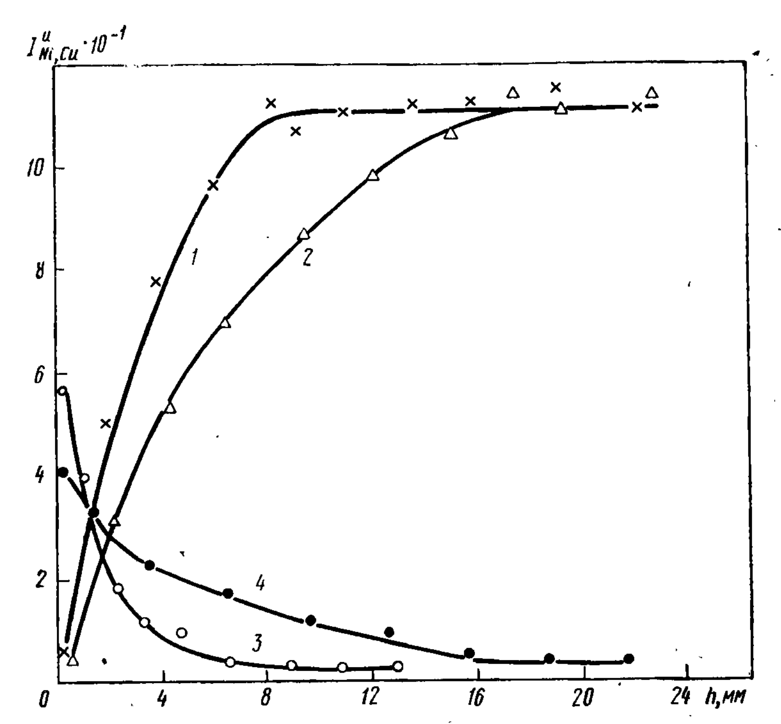


Рис. 23. Изменение интенсивности излучения никеля (*1*, *2*) и меди (*3*, *4*) по длине образцов КХН20 после взаимодействия с жидкой медью в течение 13 мин (*1*, *3*) и 25 мин (*2*, *4*).

видимому, при взаимодействии жидкой меди с образцами действует преимущественно диффузионный механизм массопереноса компонентов в жидкой фазе, а именно: медь диффундирует по жидким прослойкам никеля в образцы, а никель из образца диффундирует в жидкую медь. Глубина проникновения меди в образцы несколько меньшая, чем кобальта, но значительно превышает глубину проникновения расплава никеля по миграционному механизму.

Массоперенос расплава железа в композиции Cr_3C_2—Ni. В предыдущих экспериментальных исследованиях по взаимодействию жидких металлов и расплавов с композициями происходили качественные и количественные изменения в связующем металле, а тугоплавкая фаза, как правило, не претерпевала каких-либо превращений. Рассматриваемый процесс взаимодействия железа с композицией Cr_3C_2—Ni является характерным примером систем, в которых происходят структурные изменения как связующего металла, так и туго-

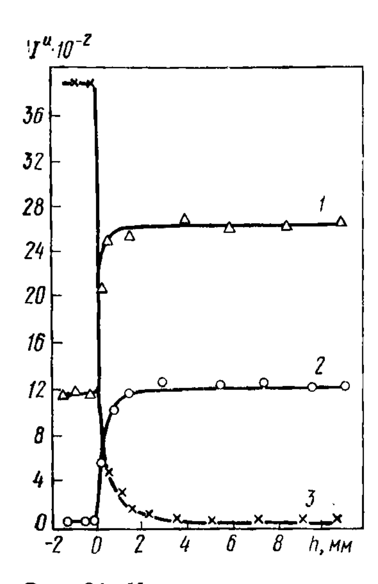


Рис. 24. Изменение интенсивности излучения хрома (*1*), никеля (*2*) и железа (*3*) по длине образцов КХН20 после взаимодействия с расплавом железа 18 мин (начало координат отнесено к поверхности контакта расплава и образца).

плавкой фазы. В опытах был использован расплав железа, в который ввели 30 % Cr_3C_2 (по массе). При этом преследовалась цель получить расплав, насыщенный хромом и углеродом. После выдержек 8—25 мин глубина проникновения железа в образцы составила 2—4 мм и слабо зависела от времени контакта с расплавом. Скорость и глубина проникновения железа была в четыре раза меньше, чем кобальта и меди.

Из анализа интенсивности излучения хрома, никеля и железа в образцах КХН20 следует, что после выдержки 18 мин на глубине 4 мм произошло изменение содержания всех компонентов системы (рис. 24). Железо в этом слое распределено неравномерно, убывая по зависимости, близкой к гиперболической. Незначительное снижение содержания никеля по сравнению с его начальным содержанием в образце, по-видимому, связано с диффузией в расплав железа. Зафиксировано также снижение содержания хрома. В слое, прилегающем к поверхности контакта с расплавом, под действием диффундировавшего железа образовались карбидные новые фазы. Размеры частиц карбидной новой фазы в 10—15 раз превосходят размеры частиц карбида Cr_3C_2 в объемах образца, не подвергнутых превращениям. Локальным рентгеноспектральным анализом установлено, что образовавшиеся карбидные частицы содержат по массе 75,3 ± 0,5 % Cr; 7,0 ± 0,2 % Fe; 9,0 ± ± 0,2 % Ni; 8,7 ± 0,1 % C. Этот карбид можно рассматривать как сложный карбид хрома с растворенным железом и никелем. Полученные данные указывают на то, что в результате диффузии железа произошел распад карбида Cr_3C_2, образовался карбид Cr_7C_3, в котором растворились железо и никель. Полученные результаты согласуются с результатами ранее выполненных исследований [32, 195], в которых установлено, что карбид Cr_3C_2 неустойчив в присутствии желе-

за, распадается на Cr_7C_3, затем в карбиде Cr_7C_3 растворяется образовавшийся карбид Fe_3C. При взаимодействии расплава железа с композицией Cr_3C_2—Ni происходила диффузия железа через жидкую фазу образцов. В момент достижения в никелевом расплаве некоторой критической концентрации железа карбид Cr_3C_2 становился неустойчивым и распадался с образованием сложного карбида (Cr, Fe, Ni) C, который частично связывал жидкую фазу. Это превращение сопровождалось интенсивным ростом новых частиц. В результате таких преобразований жидкая фаза была израсходована на создание сложных карбидов хрома, частицы которых создали достаточно плотный слой, затрудняющий диффузию компонентов по каналам фазы. Существенное снижение жидкой фазы во вновь образовавшемся слое, растворение в сложном карбиде железа и никеля замедлили процесс диффузии этих элементов. Кроме того, на образование нового слоя, содержащего сложные карбиды, расходовались железо и никель, участвующие в процессе диффузии. Эти факторы, очевидно, и обусловили низкую скорость и незначительную глубину проникновения железа в образцы Cr_3C_2—Ni.

Из рассмотренного примера следует, что при взаимодействии спеченных композиционных материалов с жидкими металлами и расплавами могут происходить сложные процессы, связанные с образованием новых фаз и глубокими структурными изменениями композиции. Эти изменения сказывают влияние как на массоперенос жидкой фазы по механизму миграции, так и на диффузию компонентов, в результате чего скорости массопереноса элементов, глубина их проникновения в композиционное тело, концентрация в различных фазах изменяются в несколько раз.

Исследовать кинетику массопереноса компонентов в таких системах весьма сложно, а для установления количественных соотношений различных параметров необходимо учитывать скорости образования новых фаз, миграцию жидкой фазы, диффузию компонентов и их взаимное влияние друг на друга.

7. Миграция расплавов металлов в композиционных материалах на основе карбида титана

В композиционных материалах на основе карбида титана в качестве связующих металлов применяются преимущественно никель и кобальт [70, 168], в которые иногда вводят небольшие количества легирующих металлов или карбидов [3, 231]. В некоторых областях техники применяют материалы

на основе сталей, в которые вводят до 50 % TiC [69, 234]. По сравнению с композициями на основе карбида вольфрама, указанные материалы в основном отличаются структурой и свойствами тугоплавкой фазы. Монокарбид вольфрама имеет гексагональную элементарную ячейку, относится к пространственной группе D^{1}_{3h} — $P\bar{6}m2$ [161]. Кристаллы карбида WC имеют ярко выраженную анизотропию поверхностных свойств. До температуры 2200 °С в монокарбиде вольфрама отсутствует гомогенная область по углероду [80], он не растворяет карбиды переходных металлов, а также металлы. Карбид титана имеет в определенной степени противоположные свойства — гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку [153] и относится к пространственной группе O^{5}—$Fm3m$. Кристаллы карбида титана имеют слабовыраженную анизотропию поверхностных свойств. Карбид титана имеет широкую область гомогенности по углероду, хорошо растворяет карбиды переходных металлов [74]. По сравнению с монокарбидом вольфрама карбид титана имеет более высокие микротвердость (31,066 ГПа) и температуру плавления (3257 °С) [153]. Сопоставляя характер миграции расплавов металлов в композициях на основе карбида титана и монокарбида вольфрама, можно установить влияние структуры и свойств тугоплавкой фазы на процесс массопереноса жидкости в спеченном теле.

Диаграммы состояния систем Ti—C—Ni и Ti—C—Co. Впервые вертикальный разрез диаграммы состояния системы Ti—C—Ni по линии Ni—TiC в области, богатой никелем, исследовал В. Н. Еременко [50, 59]. Анализируя имеющиеся на то время в литературе сведения о взаимодействии карбида титана с никелем, В. Н. Еременко отметил их неполноту и противоречивость [59]. На основании исследований [45, 50, 59] было установлено, что лучевой разрез по линии Ni—TiC представляет квазибинарную диаграмму простого эвтектического типа. В связи с тем что В. Н. Еременко работал с карбидом титана, имеющим недостаток углерода по отношению к его стехиометрическому содержанию, диаграмма Ni—TiC получена не строго по линии Ni—TiC, а несколько смещена к титановому углу. Координаты эвтектики TiC + Ni соответствуют температуре 1280 °С и массовому содержанию 9,3 % TiC. При температуре, близкой к 1280 °С, в твердом никеле растворяется 6,2 % TiC (по массе). С уменьшением температуры растворимость карбида титана снижается и при 700 °С составляет 2 мас.%.

Несколько позже диаграмма состояния системы Ti—C—Ni была изучена Стовером и Вульфом [260], которые построили

проекции фазовых областей на концентрационный треугольник при температуре 870 и 1200 °С, а также исследовали несколько вертикальных разрезов диаграммы. Они установили, что в системе Ti—C—Ni тройные фазы не образуются. В никелевом углу находится поле существования γ-фазы, которая представляет собой раствор углерода и титана.

В отличие от В. Н. Еременко авторы [260] установили двойную эвтектическую реакцию ж ⇄ γ + TiC при температуре 1310 °С. По их данным лучевой разрез Ni—TiC диаграммы состояния системы Ti—C—Ni не является квазибинарным, так как проходит через поле существования трех фаз γ + + TiC + C. Необходимо отметить, что вертикальный разрез через никелевый угол построен Стовером и Вульфом для композиции, имеющей стехиометрическое содержание углерода в карбиде титана ($TiC_{1,0}$). В. Н. Еременко исследовал этот разрез при некотором дефиците углерода в карбиде титана, что, по-видимому, и явилось причиной расхождения полученных данных по диаграмме Ni—TiC.

Многочисленные металлографические исследования показывают, что в структуре композиций TiC—Ni, применяемых на практике, графит, как правило, не присутствует. Это означает, что композиции имеют некоторый дефицит по углероду и могут быть описаны на основании квазибинарной диаграммы Ni—TiC.

Согласно исследованиям Рамквиста [255], в системе TiC—Ni жидкий никель хорошо смачивает карбид титана. В вакууме краевой угол смачивания никелем карбида титана составляет 23 ° при температуре 1380 °С. Применяемые в технике композиции TiC—Ni являются заэвтектическими. Изделия из композиционных материалов TiC—Ni получают, как правило, традиционными методами порошковой металлургии. Окончательное формирование структуры происходит при жидкофазном спекании, в течение которого полностью завершается усадка изделия, образуется тугоплавкий скелет пронизанный жидкой фазой. При введении в композицию молибдена краевой угол смачивания уменьшается до нуля, а спекаемые композиции имеют более дисперсную тугоплавкую фазу [232, 250].

Тройная система Ti—C—Co до настоящего времени остается мало изученной. Имеются данные, полученные Стовером и Вульфом [260], о том, что в системе Ti—C—Co не образуются тройные фазы. В этой же работе дано ориентировочное расположение фазовых полей диаграммы состояния системы Ti—C—Co при изотермическом сечении 1300 °С. Границы однофазной γ-области, представляющей раствор титана и угле-

рода в кобальте, уточнены в работе [51], в которой установлено также существование тройной эвтектики TiC—C—Co с температурой плавления 1280 °С. Вертикальный разрез диаграммы состояния системы Ti—C—Co через кобальтовый угол по линии Co—TiC был построен В. Н. Еременко [45, 51]. Диаграмма Co—TiC является квазибинарной простого эвтектического типа. Эвтектическая реакция ж $\rightleftarrows$ TiC+ γ протекает при температуре 1360 °С. Эти данные были подтверждены в работе [148]. Состав эвтектики соответствует содержанию 6 % TiC (по массе). При температуре плавления кобальтовой фазы в ней растворяется 1 % TiC (по массе), с понижением температуры растворимость карбида титана в γ-фазе уменьшается, составляя около 0,15 % при 700 °С. Необходимо отметить, что растворимость карбида титана в кобальтовой фазе зависит от содержания в ней углерода [148]. В работе [70] сообщается, что кобальт в значительных количествах может растворяться в карбиде титана. Авторы [70] указывают, что при температуре 1200 °С растворимость кобальта составила около 11 ат.%. И. Н. Чапорова [191] ставит под сомнение эти данные, аргументируя тем, что введение при 2000 °С 0,5 % Co (по массе) в карбид титана вызывает появление кобальтовой фазы. По-видимому, данные, приводимые авторами [70], требуют более тщательной проверки.

На основании данных по диаграммам состояния систем Ni—TiC, Co-TiC, а также анализа структур композиционных материалов Co—TiC и Ni—TiC можно сделать заключение, что выше температуры плавления связующего металла эти композиции могут рассматриваться как структурированные дисперсные системы твердое тело — жидкость.

Миграция расплава никеля в композиции TiC—Ni. В литературе опубликованы противоречивые данные по результатам взаимодействия поликристаллических образцов карбида титана с жидким никелем. Гуменик и Уэйлен сообщают, что при температуре 1400 °С в среде водорода эвтектический расплав TiC—Ni не проникает по границам частиц карбида титана [168].

В результате исследований [159, 208], выполненных в вакууме, было установлено проникновение чистого жидкого никеля на глубину до 570 мкм в поликристаллические образцы карбида титана. Последние результаты более достоверны, потому что в выполненных опытах было исключено загрязнение карбида титана азотом и кислородом. В опытах Гуменика и Уэйлена при длительных выдержках в среде водорода на поверхности карбида титана могли образо-

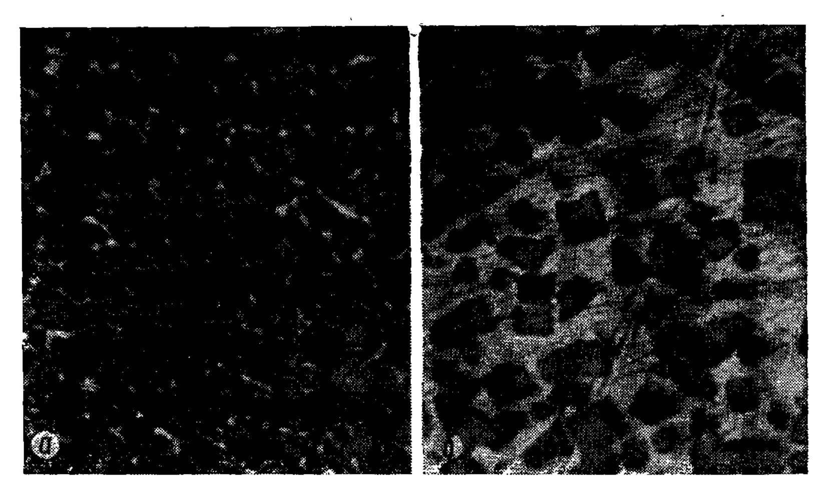


Рис. 25. Микроструктура поликристаллического образца карбида титана после контакта с расплавом никеля, × 1000.

ваться оксикарбонитриды, которые плохо смачивались расплавом никеля и препятствовали его проникновению в образцы.

Мы провели исследования, в которых компактные поликристаллические образцы карбида титана (пористость не превышала 0,6 %) при температуре 1300 °С погружали в расплав никеля, насыщенный углеродом и титаном. После выдержки в расплаве 27 мин установили проникновение расплава никеля по контактным границам частиц (рис. 25). Толщина прослоек никелевой фазы между частицами карбида TiC составляла около 1 мкм, а в местах встречи нескольких частиц достигала 3—4 мкм. На рис. 25 приведен участок образца, который предварительно был обработан алмазным инструментом. Шероховатость поверхности после алмазной обработки составляла 0,04 мкм. В результате алмазной обработки зона контакта образца с расплавом имеет вид ровной поверхности, а на прилегающих к ней частицах виден срез. Необходимо отметить, что в течение выдержки 27 мин в расплаве никеля не произошло заметной перекристаллизации этих частиц карбида титана и срез частиц остался хорошо виден в поле зрения шлифа.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в вакууме расплав никеля эвтектического состава проникает по контактным границам частиц карбида титана, и, следовательно, расплав никеля, насыщенный титаном и углеродом, является поверхностно-активным по отношению к карбиду титана. Расплав никеля активно проникал также в спеченные


Рис. 26. Микроструктура образца ТН20 после контакта с расплавом никеля, × 2000:
а — начальное состояние; *б* — после выдержки 65 мин.

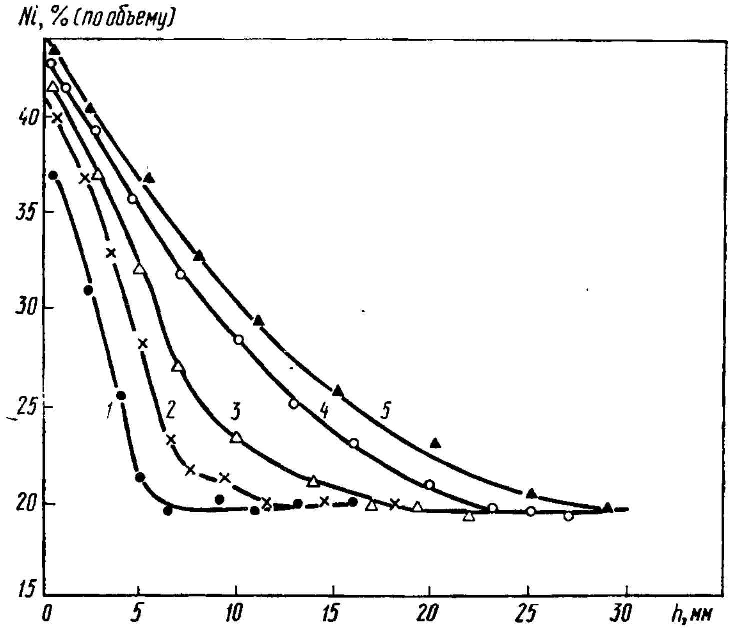


Рис. 27. Распределение никеля по длине образцов ТН20 при различном времени контакта:
1 — 6 мин; *2* — 12 мин; *3* — 30 мин; *4* — 45 мин; *5* — 86 мин.

композиции на основе карбида титана (рис. 26). После погружения образцов ТН20 в расплав никеля, насыщенный титаном и углеродом, объемное содержание связующего металла увеличилось от 20 до 34; 37 и 56 % соответственно для выдержек 18, 27 и 65 мин. Объемное содержание никеля 56 %, по-видимому, соответствует состоянию насыщения жидкой фазой образцов. В этом убеждают опыты, в которых для образцов ТН30 и ТН40 также было получено максимальное содержание связующего металла 56 ± 1% и при увеличении выдержек более 65 мин достигнутое содержание никеля сохранялось без изменений.

В результате проникновения расплава никеля произошло практически полное разделение карбидных частиц жидкой фазой. В состоянии насыщения, по-видимому, сохранилось незначительное число контактов между частицами.

Распределение никеля по длине образцов ТН20 при различных выдержках приведено на рис. 27. Скорость миграции никеля в образцах ТН20 в начальный период составляла 14 мкм/с и при увеличении времени контакта с расплавом никеля снижалась по гиперболической зависимости.

При контакте двух образцов с различным содержанием никеля происходит перераспределение жидкой фазы между ними. Наиболее ярко это явление наблюдается в контактирующих образцах ТН20—ТН50 (рис. 28). В образце ТН50 при температуре 1320 °С содержится около 60 % (по объему) жидкой фазы. При таком содержании жидкости карбидный скелет практически отсутствует, поэтому образец ТН50 не может тормозить перестройку карбидного скелета в слоях образца ТН20, прилегающих к поверхности контакта. Это создает благоприятные условия для миграции жидкой фазы из композиции ТН50 в композицию ТН20. Наблюдаемый скачок содержания никеля в месте контакта образцов ТН20—ТН50 связан с тем, что содержание связующего металла в слоях образца ТН20 еще не достигло содержания никеля в образце ТН50.

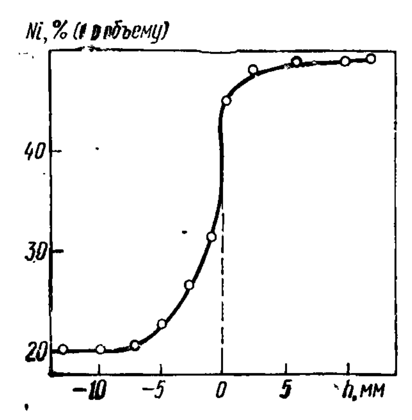


Рис. 28. Распределение никеля в контактирующих образцах ТН20—ТН50 после выдержки 13 мин.

Миграция расплавов металлов в композиции TiC—Co. Образцы ТК20, погруженные в расплав кобальта, насыщенный титаном и углеродом, поглощали жидкую фазу. Содержание кобальта в образцах увеличивалось (рис. 29). В композиции TiC—Co предельное объемное содержание кобальта, достигаемое в процессе миграции расплава, составляет 35 %. При этом содержании связующего металла частицы карбида титана разделены жидкой фазой, контактная поверхность твердое тело — твердое тело почти полностью исчезла, образовалась межфазная поверхность твердое тело — жидкость. Более низкое содержание жидкой фазы в композиции TiC—Co в состоянии насыщения по сравнению с таким состоянием композиции TiC—Ni, очевидно, вызвано формой частиц тугоплавкой фазы. В наших исследованиях частицы карбида титана в расплаве никеля имели тетраэдрическую форму. При неупорядоченном стереометрическом расположении таких частиц в объеме тела их полное разделение жидкой фазой возможно при ее содержании около 60% (по объему), что и было подтверждено результатами опытов. В системе TiC—Co тугоплавкие частицы имеют сферическую форму. Для разделения таких частиц достаточно 25,9% (по объему) жидкой фазы при

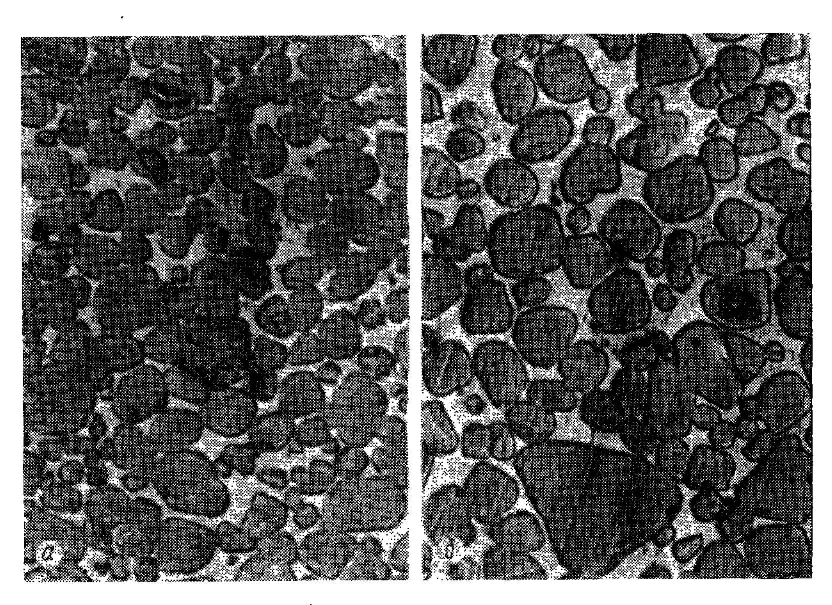


Рис. 29. Микроструктура образца ТК20 после взаимодействия с расплавом кобальта, × 2000:

а — начальное состояние; *б* — после выдержки 3600 с

гексагональной их упаковке и 47,64 % — при кубической — [145]. Полученное нами объемное содержание кобальта 35% в состоянии предельного насыщения композиции TiC—Co соответствует указанным пределам, так как при 35% Co (по объему) в композиции образуется около 40 % жидкой фазы (по объему).

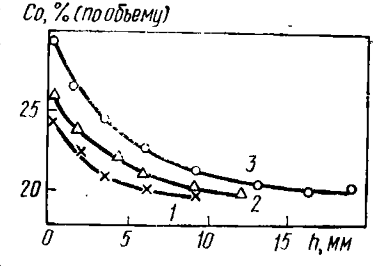


Рис. 30. Распределение кобальта по длине образцов ТК20 при различном времени контакта:
1 — 13 мин; 2 — 30 мин; 3 — 45 мин.

В композиции ТК20 при температуре 1370 °С содержится 22,3 % жидкой фазы (по объему) и 77,7 % составляют частицы карбида титана. В этом объеме жидкости частицы не могут принять равновесную сферическую форму, поэтому в композиции ТК20 плотная упаковка частиц карбида титана достигается путем частичной их «деформации». При контакте с расплавом кобальта в результате проникновения последнего по контактным границам, частицы карбида титана стремятся приобрести сферическую форму. Это сопровождается увеличением объема образца, что вызывает поток расплава кобальта, обусловливает перестройку тугоплавкого скелета и дальнейшее приближение формы частиц карбида титана к равновесной.

В композиции TiC—Co для перехода частиц от «деформированной» сферы к равновесной требуется минимальное изменение формы частицы и объема спеченного тела в целом. Этой особенностью поведения частиц карбида TiC объясняются более низкие скорости миграции жидкой фазы в композиции TiC—Co по сравнению с композициями WC—Co и WC—Ni, где в равновесном состоянии с расплавом кристаллы карбида вольфрама имеют форму удлиненных трехгранных призм, а также по сравнению с композицией TiC—Ni, в которой кристаллы карбида титана имеют равновесную форму в виде полиэдров. Так, глубина проникновения расплава никеля в образцы из композиции TiC—Ni за 13 мин составила 10 мм, а расплава кобальта в образцы из композиции TiC—Co — около 6 мм. После выдержки 45 мин расплав никеля проник в образцы ТН20 на глубину 22 мм (см. рис. 27), а кобальта — в образцы ТК20 на глубину 15 мм (рис. 30). В контактирующих образцах ТК20—ТК50 наблюдается миграция жидкости из композиции ТК50 в композицию ТК20. Характер перераспределения расплава кобальта такой же, как и в контактирующих образцах ТН20—ТН50.

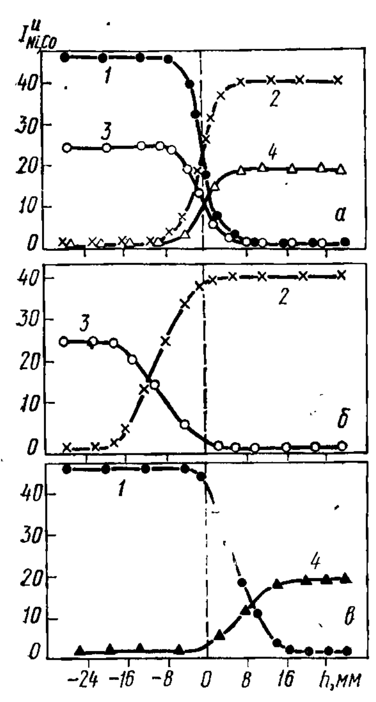


Рис. 31. Изменение интенсивности излучения никеля (*1*, *3*) и кобальта (*2*, *4*) в контактирующих образцах ТН20—ТК20, ТН50—ТК50(*а*), ТН20—ТК50 (*б*), ТН50—ТК20 (*в*) после выдержки 25 мин.

О роли диффузии и миграции жидкой фазы в композициях TiC—Ni и TiC—Co можно судить по результатам исследований массопереноса никеля и кобальта в следующих контактирующих образцах: ТН20—ТК20, ТН50—ТК50, ТН20—ТК50, ТН50—ТК20. В составленных парах происходила взаимная диффузия никеля и кобальта, а в последних двух парах протекала миграция жидкой фазы и диффузия компонентов. Как и при исследованиях композиций WC—Co и WC—Ni, можно утверждать, что в составленных парах коэффициенты взаимной диффузии никеля и кобальта были близкими. В контактирующих образцах ТН20—ТК20, ТН50—ТК50 установлен примерно одинаковый характер распределения и глубины проникновения кобальта и никеля (рис. 31, *а*). В этих образцах были одинаковыми содержание жидкой фазы и размер частиц карбида титана, поэтому в них происходил массоперенос только диффузией. Образцы ТН50—ТК50 отличались от образцов ТН20—ТК20 еще и тем, что находились в состоянии насыщения жидкой фазой. Характер распределения никеля и кобальта в образцах ТН20—ТК20 и ТН50—ТК50 обусловлен исключительно диффузией этих элементов, глубина взаимного проникновения никеля и кобальта в контактирующих парах ТН50—ТК50 составила около 12 мм в каждый образец после выдержки 25 мин. Образцы ТН20—ТК50, различались содержанием жидкой фазы, кроме того, как было показано выше, композиция ТН20 обладает способностью поглощать расплавы металлов. В связи с этим в образцах ТН20—ТК50 наряду с диффузией никеля и кобальта происходило течение жидкой фазы из образца ТК50 в образец ТН20. Такой направленный поток жидкой фазы оказал заметное влияние на перераспределение элементов в контакти-

рующих образцах. Глубина проникновения кобальта за 25 мин увеличилась до 20 мм в образце ТН20, а глубина проникновения никеля в образце ТК50 составила около 4 мм (рис. 31, *б*). Таким образом, процесс миграции жидкой фазы существенно влиял на перераспределение элементов в композиции TiC—Ni однако это влияние несколько меньше, чем в композициях WC—Co и WC—Ni. В контактирующих образцах ТН50—ТК20 процесс миграции жидкой фазы также влиял на перераспределение элементов (рис. 31, *в*). Таким образом, в композициях на основе карбида титана массоперенос жидкой фазы может осуществляться по механизмам диффузии, миграции и по обоим одновременно. Результаты исследований показывают, что процесс миграции жидкой фазы вызывает глубокие структурные изменения в композициях — перестройку тугоплавкого скелета, изменение содержания металла. В процессе диффузии компонентов происходит, как правило, изменение состава связующего металла, при этом его содержание может оставаться прежним. Наиболее глубокие структурные изменения возникают в композиции при совместном действии обоих механизмов массопереноса. Если направление миграции жидкой фазы совпадает с направлением диффузии компонента, то существенно увеличивается скорость его проникновения в композицию, изменяется состав и содержание связующего металла, происходит его накопление в композиционном теле, перестраивается тугоплавкий скелет, в результате чего изменяется ряд стереологических характеристик композиции. Эти особенности в изменении структуры и состава композиционного тела могут быть эффективно использованы при создании изделий с дифференцированными физико-механическими свойствами. Применяя какой-либо вид массопереноса жидкой фазы или оба вида одновременно, можно в широких пределах изменять прочностные свойства требуемых участков композиционного изделия, его стойкость к коррозии, жаропрочность и т. п.

8. Миграция расплавов свинца в композициях Cu — Pb и Ni — Pb

Выше были рассмотрены особенности миграции жидкой фазы в системах, состоящих из карбидов переходных металлов и металлов группы железа. В настоящем параграфе изложены особенности миграции жидкой фазы в системах, в которых тугоплавкая и жидкая фазы представлены различными металлами. Одной из таких хорошо изученных систем является композиция Cu—Pb.

Миграция жидкого свинца в композиции Cu—Pb. Композиция Cu—Pb имеет гетерофазную дисперсную структуру, состоящую из частиц меди и свинца. Выше температуры 326 °С свинец расплавляется. При температуре плавления в свинце растворяется около 0,06 % Cu (по массе) [183], с повышением температуры растворимость меди увеличивается, достигая 13 % (по массе) при 954 °С. Свинец в твердой меди растворяется плохо. Его концентрация в меди составляет около 0,26 % (по массе). Таким образом, в композиции Cu—Pb выше температуры 326 °С и ниже 954 °С тугоплавкой фазой является медь, а жидкой — расплав свинца. Расплав свинца хорошо смачивает медь. В среде водорода краевой угол смачивания составляет 23° [247]. В системе Cu—Pb двугранный угол определяли Смит [258] и Миссоль [247]. Оба исследователя получили значение двугранного угла 60 ± ± 5°. Технология изготовления изделий, а также результаты исследований миграции жидкой фазы в композиции Cu—Pb освещены в работах [217, 243, 248]. В период спекания образцов авторы [243, 248] наблюдали миграцию расплава свинца из внутренних слоев на их поверхность, так называемое выпотевание жидкой фазы. В некоторых опытах выпотевание свинца не было зафиксировано [217].

Чтобы уточнить условия, в которых возможен процесс выпотевания расплавз металла из композиционного тела, Миссоль [247] провел специальные опыты, в которых использовались образцы, содержащие по массе 30 % Pb и 70 % Cu, с различным размером тугоплавких частиц. Часть образцов была изготовлена из полидисперсных порошков, содержащих частицы меди размером 1—40 мкм, именуемые автором [247] мелкозернистыми, порошки, из которых была изготовлена вторая часть образцов, содержали частицы меди размером 60—90 мкм (крупнозернистые). Образцы получали методом двухкратного спекания в среде водорода при температуре 800 °С. Процесс выпотевания свинца был зафиксирован только в крупнозернистых образцах. В мелкозернистых образцах перераспределение жидкой фазы не было выявлено. Обобщая результаты собственных и предыдущих исследований [217, 243, 248], Миссоль отметил, что на процесс миграции жидкого свинца влияют размер частиц меди и метод прессования брикетов. Эти факторы, по мнению Миссоля, определяют координационное число частиц меди в спеченных образцах. При большом значении координационного числа частиц (более 7,8) в композиции Cu—Pb наблюдается выпотевание жидкости, а при малом значении координационного числа выпотевание не происходит [247].

Как справедливо отметил Миссоль, одним из важных параметров, определяющих миграцию жидкой фазы в спеченной композиции Cu—Pb, является двугранный угол. Для определения возможного выпотевания жидкости автор [247] предложил выражение, включающее содержание жидкой фазы u в композиции, размер частиц r, координационное число частиц k_l и двугранный угол:

$$\Delta P_{ж} = 2 \frac{\sigma_{тж}}{r} \frac{1-u}{u} (1 - k_l \cos \varphi/2), \qquad (1.5)$$

где $\Delta P_{ж}$ — так называемое межзеренное давление жидкости в композиции.

Из выражения (1.5) следует, что если $\cos \varphi/2 < 1/k_l$, то $\Delta P_{ж} > 0$, это означает, что под действием давления $\Delta P_{ж}$ жидкость мигрирует на поверхность изделия, т. е. выдавливается из композиции. В процессе выпотевания жидкой фазы увеличивается площадь контакта частиц и уменьшается площадь межфазной поверхности твердое тело — жидкость.

Согласно зависимости (1.5), по мере удаления жидкости из композиции увеличивается значение межзеренного давления $\Delta P_{ж}$, что в итоге должно привести к полному удалению жидкого металла из композиции. Процесс выпотевания протекает самопроизвольно, поэтому замена двух межфазных поверхностей твердое тело — жидкость одной контактной поверхностью твердое тело — твердое тело должна сопровождаться уменьшением энергии системы. Однако этот вывод, следующий из выражения (1.5), противоречит термодинамическому состоянию системы. В рассматриваемой автором [247] композиции тугоплавкие частицы образовали равновесные двугранные углы. В этом состоянии система имеет минимальное значение термодинамического потенциала (строгое доказательство этого положения приведено в параграфе 1 второй главы), поэтому какое-либо самопроизвольное изменение межфазных поверхностей происходить не может. Более того, изменение площадей поверхностей фаз нарушило бы равновесие в системе. Логическая противоречивость зависимости (1.5) возникла в результате допущений и некорректной трактовки термодинамических потенциалов системы, используемых Миссолем при выводе выражения межзеренного давления $\Delta P_{ж}$. Возникновение межзеренного давления в спеченных композиционных телах Миссоль объясняет действием расклинивающего давления в контактной зоне частиц [122]. Исходя из этой точки зрения, следует предположить, что в композиции Cu—Pb в контактной зоне Cu—Cu действует положительное расклинивающее давление, которое способствует сближению

частиц, их срастанию и вытеснению прослойки жидкости из контактной зоны. Согласно исследованиям [37—40], расклинивающее давление возникает в жидких пленках толщиной менее 10^{-2} мкм. В композиции Cu—Pb содержащей 30 % Pb (по массе), основная масса жидкости сосредоточена в прослойках толщиной 10—20 мкм. Если допустить существование в контактной зоне частиц прослоек толщиной менее 10^{-2} мкм, то их объем составит около 0,001 части общего объема жидкости в композиции. Выдавливание такого объема металла из контактной зоны частиц не может вызвать заметного выпотевания жидкой фазы. В действительности количество выпотевшего металла в 10 000 раз превосходит расчетное, получаемое на основании гипотезы о действии межзеренного давления. Согласно опытным данным [247] в композиции Cu—Pb, полученной из мелкозернистых порошков меди, выпотевание расплава металла не наблюдается, а в крупнозернистых образцах жидкий свинец выпотевает на поверхности. Эти данные не могут быть объяснены действием расклинивающего давления, так как расклинивающее давление в одинаковой степени действует в контактной зоне как малых частиц, так и больших. Несмотря на указанные недостатки, автор [247] в целом правильно выделил основные параметры, влияющие на процесс выпотевания жидкой фазы в композиции — размер частиц тугоплавкой фазы, количество жидкой фазы, значения поверхностных энергий на границе фаз. Анализируя процесс миграции жидкой фазы в спеченном теле, примем изменение размера тугоплавких частиц настолько малым, что им можно пренебречь. Одним из важных параметров, характеризующих равновесное состояние дисперсной структурированной системы, является двугранный угол. Процесс миграции жидкой фазы в спеченном теле протекает до момента образования равновесных двугранных углов. Образование таких углов свидетельствует о стереометрической структуре скелета, которой соответствует минимальная энергия, т. е формирование и перестройка тугоплавкого скелета завершаются образованием равновесных двугранных углов, а это означает, что процесс миграции жидкой фазы также прекращается.

По методике Миссоля [247] горячим прессованием были изготовлены компактные образцы, содержащие 70 % Cu и 30 % Pb (по массе). Полное уплотнение образцов достигнуто при температуре 800 °С за 5 мин. Это время недостаточно для завершения процессов рекристаллизации тугоплавких частиц, поэтому полученная структура образцов была далека от равновесного состояния. В процессе последующего отжига при температуре 800 °С в течение 30 мин в композиции заверши-

лись процессы перекристаллизации частиц, исчезли объемные напряжения, частицы приобрели равновесную форму, образовались двугранные углы, равные 60°. Наши исследования подтвердили результаты работы Миссоля [247] в том, что в процессе отжига в образцах, изготовленных из крупнозернистых порошков меди происходило выпотевание свинца, а в образцах, полученных из мелкозернистых порошков меди, миграция жидкой фазы не протекала. Отожженные образцы помещали в расплав свинца, насыщенный медью, и при температуре 800 °С выдерживали в течение 5—120 мин. В период изученных выдержек не было выявлено какое-либо изменение содержания свинца в образцах. Полученные данные подтверждают сформулированное выше положение о том, что процесс миграции жидкой фазы протекает до момента образования тугоплавкими частицами равновесных двугранных углов. Конечным состоянием системы является образование тугоплавкими частицами двугранных углов или полное разделение тугоплавких частиц жидкостью, если в композиции не существует равновесных двугранных углов, например при соотношении поверхностных энергий $\sigma_{тт} > 2\sigma_{тж}$. Последнее наблюдали в композициях WC—Co, TiC—Ni и др.

При исследовании миграции жидкой фазы необходимо рассматривать начальное состояние композиции — состав, структуру, форму частиц, и конечное, определяемое стереологическими характеристиками тугоплавкого скелета, двугранными углами, связностью частиц и т. п. С этих позиций хорошо объясняется отсутствие миграции расплава свинца в мелкозернистых композициях Cu—Pb, имеющих низкие значения координационного числа. При значениях координационного числа меди 6,7—7,5 образование двугранных углов, равных 60°, и равновесной структуры тугоплавкого скелета происходит без существенного изменения объема образцов. Если при неизменном содержании жидкой фазы координационное число увеличить до 9, что, по данным Миссоля [247], имело место в крупнозернистых образцах, то формирование равновесной структуры скелета протекало с уменьшением объема, занимаемого тугоплавкими частицами, так как каждая частица образовала бо́льшее число контактов с соседями. При большом координационном числе формировался более компактный тугоплавкий скелет. Это вызывало выпотевание расплава свинца из образцов.

В композиции Cu—Pb в отличие от рассмотренных выше композиций на основе карбидов переходных металлов не происходит полное разделение тугоплавких частиц, что и обусловливает особенности миграции жидкой фазы в спеченных

образцах. Характер массопереноса жидкой фазы (поглощение, выпотевание) зависит от начальной структуры спеченного тела. Конечная структура определяется равновесным состоянием композиции. Если при переходе в конечное состояние перестройка тугоплавкого скелета происходит без изменения объема спеченного тела, миграция жидкой фазы не наблюдается. Если в результате перестройки скелета объем тела уменьшается, имеет место выпотевание жидкой фазы. При увеличении объема спеченное тело поглощает расплавы металлов. Стереологический анализ показывает, что в композиционных телах, в которых протекает полная замена контактной поверхности частиц межфазной поверхностью твердое тело — жидкость, возможно только поглощение расплавов металлов.

Миграция жидкой фазы в композиции Ni—Pb. Диаграмма состояния системы Ni—Pb по материалам, опубликованным до 1956 г., была построена Хансеном и Андерко [183]. В твердом состоянии никель в свинце практически не растворяется. При температуре 327 °С его концентрация в свинце составляет 0,195 % (по массе). В жидком свинце растворимость никеля увеличивается и при температуре 1340 °С достигает около 7 % (по массе). Растворимость свинца в твердом никеле составляет примерно 4% (по массе). В системе Ni—Pb линия солидус соответствует температуре 328 °С, а ликвидус — 1340 °С. В интервале температур 328—1340 °С при массовом содержании никеля 96—7 % композиция Ni—Pb представляет дисперсную систему твердое тело — жидкость. В этой композиции краевой угол смачивания твердого никеля свинцом при 800 °С составляет 51° [52]. По данным Смита [258], которые позже подтвердил Миссоль [247], двугранный угол в системе никель — жидкий свинец равен 60 °. С точки зрения растворимости фаз, поверхностных свойств и структуры, композиция Ni—Pb аналогична композиции Cu—Pb. В обоих композициях жидкая фаза не разделяет полностью тугоплавкие частицы, которые в состоянии равновесия образуют двугранные углы, равные 60 °. Этот фактор и определил характер миграции расплава свинца в композиции Ni—Pb.

Исследования миграции расплава свинца были выполнены на образцах, изготовленных из композиции Ni—Pb, содержащей 15; 20 и 25 % Pb (по объему). Образцы получали методом горячего прессования порошков с размером частиц около 40 мкм. После горячего прессования их подвергли отжигу в течение 54 ч в среде водорода при 800 °С. В процессе отжига выпотевание свинца не было замечено. В отожженных образцах сформировалась равновесная структура, частицы никеля образовали двугранные углы, равные 60 °. Эти образцы

при температуре 800 °С были погружены в расплав свинца, насыщенный никелем. После выдержки 2 ч массоперенос жидкой фазы в образцах не обнаружен. Миграция жидкой фазы отсутствовала также в образцах, погруженных в расплав свинца непосредственно после горячего прессования. Это означает, что переход тугоплавкого скелета в равновесное состояние протекал без заметного изменения объема образцов.

Миссоль, исследовавший миграцию свинца в образцах, содержащих 70% Ni и 30% Pb (по массе), обнаружил выпотевание жидкой фазы в процессе отжига образцов [248]. Для изготовления образцов Миссоль использовал крупнозернистые порошки никеля (60—200 мкм).

Глава вторая

МЕХАНИЗМ МИГРАЦИИ

1. Механическое равновесие фаз в спеченных композициях тугоплавкое соединение — расплав металла

После завершения жидкофазного спекания в объеме композиционного тела исчезли межфазные поверхности твердое тело — газ, жидкость — газ и образовались поверхности твердое тело — твердое тело, твердое тело — жидкость. Такое композиционное тело можно отнести к структурированной дисперсной системе твердое тело — жидкость. Дисперсные системы находятся в метастабильном состоянии. Уменьшение свободной энергии в них реализуется путем увеличения размеров частиц. При росте частиц уменьшается площадь как контактной поверхности твердое тело — твердое тело, так и межфазной поверхности твердое тело — жидкость. Для систем, в которых значения поверхностных натяжений удовлетворяют неравенству $\sigma_{тт} > 2\sigma_{тж}$, уменьшение свободной энергии возможно также в результате замены одной поверхности твердое тело — твердое тело двумя поверхностями твердое тело — жидкость. Миграция жидкой фазы является следствием такого превращения в рассматриваемых системах. Этот процесс не исключает сокращения площадей межфазных поверхностей в результате роста тугоплавких частиц. Прежде чем проанализировать механизм замены поверхности твердое тело — твердое тело поверхностью твердое тело — жидкость, определим роль поверхностных натяжений $\sigma_{тт}$ и $\sigma_{тж}$ в формировании структуры композиции. Чтобы дать ответ на поставленный вопрос, необходимо уточнить условия, при которых величина двугранного угла может характеризовать равновесное состояние твердой и жидкой фаз.

Исследованиями [225, 247, 258] установлено, что в композиционных материалах между тугоплавкими частицами и жидкой фазой устанавливается равновесие при определенной ориентации поверхностей твердое тело — твердое тело и твердое тело — жидкость. В месте пересечения этих поверхностей образуются двугранные углы, определяющие механическое

равновесие твердой и жидкой фаз. Докажем это положение, исходя из общих принципов термодинамики [26].

Предположим, что в системе (рис. 32) твердая и жидкая фазы находятся в термодинамическом равновесии. На систему накладываем следующие ограничения: $\vartheta_т + \vartheta_ж + \vartheta_{тт} + \vartheta_{тж} = \vartheta = \text{const}$; (2.1)

$$V_т + V_ж = V = \text{const}; \quad (2.1а)$$

$$m_j^т + m_j^ж + m_j^{тт} + m_j^{тж} = m_j, \quad (2.1б)$$

где m_j — масса j-го компонента.

Первые два ограничения определяют условия взаимодействия системы с внешней средой. Постоянство энтропии свидетельствует о термической изоляции системы, а постоянство объема — о механической. Ограничение (2.1а) относится только к общему объему системы и допускает изменение объемов отдельных фаз в системе. Ограничение (2.1б) свидетельствует о том, что в системе не протекают процессы, связанные с исчезновением или образованием новых компонентов, система не обменивается массой с внешней средой. В этих условиях термодинамическим потенциалом системы является изохорно-изоэнтропийный. В состоянии равновесия изохорно-изоэнтропийный потенциал системы имеет минимальное значение и при любых его изменениях работа системы равна нулю.

Для рассматриваемой системы имеем

$$U = U_V + U_S;$$

$$U_V = T\vartheta_V - PV + \sum_j \mu_j m_j;$$

$$U_S = T\vartheta_S + \sigma S + \sum_j \mu_j m_j.$$

Индексы V и S указывают на принадлежность обозначенных ими величин соответственно к объемной и поверхностной фазам. Исходя из этих зависимостей, запишем выражение изменения изохорно-изоэнтропийного потенциала системы:

$$\delta U = T_т\delta\vartheta_т + T_ж\delta\vartheta_ж + T_{тт}\delta\vartheta_{тт} + T_{тж}\delta\vartheta_{тж} - P_т\delta V_т - P_ж\delta V_ж + \sigma_{тт}\delta S_{тт} + \sigma_{тж}\delta S_{тж} + \sum_j \mu_j^т \delta m_j^т + \sum_j \mu_j^ж \delta m_j^ж + \sum_j \mu_j^{тт} \delta m_j^{тт} + \sum_j \mu_j^{тж} \delta m_j^{тж} = 0.$$

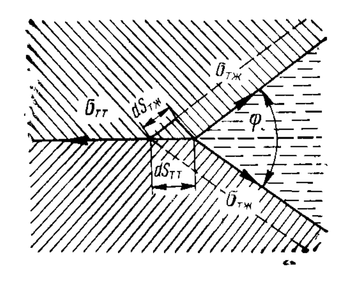


Рис. 32. Схема равновесного состояния твердой и жидкой фаз в месте их соприкосновения.

В этом выражении первые четыре слагаемых определяют условие термического равновесия системы, следующие четыре слагаемых — условие механического равновесия и последние — условия химического равновесия в системе. Эти условия можно записать следующим образом:

$$T_т\,\delta\vartheta_т + T_ж\,\delta\vartheta_ж + T_{тт}\,\delta\vartheta_{тт} + T_{тж}\,\delta\vartheta_{тж} = 0; \qquad (2.2)$$

$$-P_т\,\delta V_т - P_ж\,\delta V_ж + \sigma_{тт}\,\delta S_{тт} + \sigma_{тж}\,\delta S_{тж} = 0; \qquad (2.2а)$$

$$\sum_i \mu_i^т\,\delta m_i^т + \sum_i \mu_i^ж\,\delta m_i^ж + \sum_i \mu_i^{тт}\,\delta m_i^{тт} + \sum_i \mu_i^{тж}\,\delta m_i^{тж} = 0. \quad (2.2б)$$

Ограничение (2.1) и постоянство температуры в объеме системы гарантируют выполнимость условия (2.2). Условие (2.2а) преобразуем, приняв во внимание, что согласно (2.1а) $\delta V_т = -\delta V_ж$, а из геометрического положения поверхностей $S_{тж}$ и $S_{тт}$ следует $\delta S_{тж} = -2\delta S_{тт}\cos\varphi/2$:

$$(P_т - P_ж)\,\delta V_ж + (\sigma_{тт} - 2\sigma_{тж}\cos\varphi/2)\,\delta S_{тт} = 0.$$

Для безграничных фаз справедливо равенство $P_т = P_ж$, поэтому $\sigma_{тт} - 2\sigma_{тж}\cos\varphi/2 = 0$, откуда $\cos\varphi/2 = \sigma_{тт}/2\sigma_{тж}$. Используя ограничения (2.1б), из условия (2.2б) получаем, что химическое равновесие в системе обеспечивает равенство химических потенциалов компонентов во всех фазах.

Таким образом, в состоянии равновесия системы двугранный угол определяет механическое равновесие твердой и жидкой фаз. Это положение является одним из основных при анализе сил, действующих в процессе миграции жидкой фазы. В композиционном теле двугранные углы могут образовываться на различных этапах формирования его структуры, поэтому в последующем изложении двугранный угол, соответствующий равновесному состоянию системы, будем называть равновесным двугранным углом. В выражение $\cos\varphi/2 = \sigma_{тт}/2\sigma_{тж}$ входят поверхностные натяжения $\sigma_{тт}$ и $\sigma_{тж}$ (а не свободные энергии), поэтому выражение двугранного угла можно получить также на основании равновесия сил, действующих на линии пересечения поверхностей твердое тело — твердое тело и твердое тело — жидкость (см. рис. 32). Из зависимости $\cos\varphi/2 = \sigma_{тт}/2\sigma_{тж}$ следует, что при соотношении $\sigma_{тт} > 2\sigma_{тж}$ поверхность $S_{тт}$ неустойчива и в состоянии равновесия образуется только поверхность $S_{тж}$, а понятие двугранного угла теряет смысл. Необходимо также указать, что зависимость $\cos\varphi/2 = \sigma_{тт}/2\sigma_{тж}$ справедлива только для условий и ограничений, с учетом которых она была выведена, в частности эта зависимость получена для безграничных изотропных фаз, поэтому применение двугранного угла к ограниченным фазам требует определенного уточнения.

При анализе процессов жидкофазного спекания композиционных тел было отмечено, что на первом этапе спекания в присутствии расплава связки контакты, образовавшиеся при твердофазном спекании между тугоплавкими частицами, разрушаются, затем после завершения процессов растворения, осаждения, перекристаллизации, коалесценции в композиции образуется контактная поверхность твердое тело — твердое тело; при последующем погружении композиционного тела в расплав металла жидкость снова проникает по контактным поверхностям частиц. По-видимому, в композиционном теле необходимо более точно определить условия, при которых образовавшиеся двугранные углы могут быть использованы для оценки равновесия твердой и жидкой фаз.

Чтобы уяснить роль двугранного угла, а также условия образования и разрушения тугоплавкого скелета в композиции, проанализируем термодинамические аспекты равновесия кристалла в расплаве. Согласно принципу Гиббса—Кюри равновесная форма кристалла определяется такими его гранями, удельная свободная поверхностная энергия которых минимальна в данных условиях его существования. Развивая принцип Гиббса—Кюри, Ю. В. Вульф [23] наложил дополнительные ограничения на объем кристалла и пространственную ориентировку его граней, в результате чего получил новое положение, согласно которому в равновесном кристалле отношение удельной свободной поверхностной энергии $\mathcal{F}_s$ каждой грани i к высоте l пирамиды, построенной основанием на этой грани и с вершиной в центре кристалла, является величиной постоянной:

$$\frac{\mathcal{F}_s^{(1)}}{l_1} = \frac{\mathcal{F}_s^{(2)}}{l_2} = \frac{\mathcal{F}_s^{(3)}}{l_3} = \cdots = \frac{\mathcal{F}_s^{(i)}}{l_i} = \text{const}. \qquad (2.3)$$

Если условие (2.3) и ограничения, наложенные на объем кристалла, выполняются, то кристалл может находиться в собственном расплаве как угодно долго, не изменяя своей формы. Отношение (2.3), умноженное на два, называют константой Вульфа и обозначают W [165]:

$$W = \frac{2\mathcal{F}_s^{(i)}}{l_i}.$$

Константа Вульфа определяет механическую работу $\mathcal{W}_s$ образования полной поверхности кристалла [165]

$$W = \frac{2}{3}\frac{\mathcal{W}_s}{v},$$

где v — объем кристалла.

Кроме того, константа Вульфа связана простой зависимостью с полной работой $\mathscr{W}$ образования кристалла

$$W = \frac{2\mathscr{W}}{v}.$$

В. К. Семенченко [165] доказал, что только при выполнении условия (2.3) все грани кристалла имеют одинаковую растворимость в расплаве и соответственно равенство химических потенциалов компонентов в твердой и жидкой фазах. Из этого положения автор [165] получил важное следствие. Если в кристалле нарушено равновесие, т. е. $2\frac{\mathscr{F}_s^{(i)}}{l_i} \neq W$, то грани кристалла, для которых $\frac{2\mathscr{F}_s}{l_i} > W$ растворяются, а грани, имеющие соотношение $2\mathscr{F}_s^{(i)} < W$, зарастают, и в итоге снова получаем равновесную форму кристалла.

Из изложенного следует, что равновесная форма кристалла определяется не величиной удельной свободной поверхностной энергии грани, а отношением $\mathscr{F}_s^{(i)}/l_i$. Изменяя произвольно огранку кристалла при его постоянном объеме, можно получить неограниченное число граней, которым будет соответствовать некоторый набор отношений $\mathscr{F}_s^{(i)}/l_i$, но только те грани, для которых это отношение, умноженное на два, равно константе Вульфа, будут находиться в равновесии с расплавом.

Рассмотрим кристалл, находящийся в равновесии с собственным расплавом. Если в таком кристалле изменить удельную свободную поверхностную энергию только одной грани, то равновесие нарушится и кристалл примет новую огранку, равновесную в новых условиях. Этот вывод справедлив и для ансамбля кристаллов одинакового размера, которые помещены в собственный расплав. Пусть число кристаллов таково, что они находятся во взвешенном состоянии. В этих условиях кристаллы имеют определенную равновесную форму, которой соответствует константа Вульфа, например W_0. Если постепенно удалять расплав из объема, где находятся кристаллы, то наступит момент, когда кристаллы некоторыми гранями войдут в соприкосновение друг с другом, в результате чего изменится удельная свободная поверхностная энергия этих граней, что вызовет изменение равновесной формы кристаллов. Новой форме кристаллов будет соответствовать новое значение констанıы Вульфа W_1.

При последующем удалении расплава уменьшится площадь поверхности твердое тело — жидкость, увеличится площадь

поверхности твердое тело — твердое тело, т. е. возникнут другие формы кристаллов, у которых часть граней будет контактировать с твердой фазой, а часть с жидкой. Изменение равновесной огранки кристалла связано с изменением константы Вульфа. Если $W_1 > W_0$, то переход кристаллов в новое состояние сопровождается увеличением как полной, так и поверхностной работы их образования, следовательно, новое состояние является термодинамически менее устойчивым. Необходимо отметить, что при переходе кристаллов в новое состояние изменилась удельная свободная поверхностная энергия не только граней, контактирующих с твердой фазой $\mathcal{F}_s^{тт}$, но и граней, контактирующих с расплавом $\mathcal{F}_s^{тж}$. При последующем удалении расплава возникнут другие формы кристаллов, которым будут соответствовать новые значения констант Вульфа — W_3, W_4, ..., W_i, а в предельном состоянии, когда весь расплав будет удален, останутся только грани, контактирующие с соседними кристаллами, и каждый кристалл примет форму, которой соответствует константа Вульфа W_n. Переход системы из начального в конечное состояние осуществлялся через ряд состояний путем изменения огранки кристаллов. Для данного конкретного состояния форма кристалла определялась минимальной поверхностной работой образования и соответственно наименьшим из возможных значений константы Вульфа, однако для различных состояний значения W были неодинаковы и определялись неравенствами $W_0 < W_2 < W_3 < ... < W_n$. Очевидно, при переходе из начального состояния рассматриваемой гипотетической системы в конечное возрастали значения как удельной свободной поверхностной энергии на границе твердое тело — твердое тело $\mathcal{F}_s^{тт}$, так и на межфазной границе твердое тело — жидкость $\mathcal{F}_s^{тж}$. Это означает, что в зависимости от объемного содержания жидкой фазы в системе получим различные значения величин $\mathcal{F}_s^{тт}$ и $\mathcal{F}_s^{тж}$. Удельная свободная поверхностная энергия связана с поверхностным натяжением зависимостью $\mathcal{F}_s = \sigma + \sum_i \Gamma_i \mu_i$ [26]. С учетом этой зависимости все приведенные рассуждения об изменении удельных поверхностных энергий справедливы и для изменения поверхностных натяжений $\sigma_{тт}$ и $\sigma_{тж}$. Следовательно, и двугранный угол будет иметь различные значения в зависимости от содержания жидкой фазы в системе.

Из проведенного анализа следует, что в спеченных композиционных телах в зависимости от содержания жидкой фазы могут образовываться различные двугранные углы. Это поло-

жение можно проиллюстрировать на модели дисперсной системы, содержащей сферические тугоплавкие частицы, заполняющие некоторый объем при кубической их укладке. Выбранная модель адекватно отражает ряд композиций, в которых тугоплавкие частицы принимают сферическую форму, например Fe—Cu, TiC—Co, TiC—Fe и др. В системе с кубической укладкой при содержании жидкой фазы $u = 0{,}4764$ частицы имеют точечные контакты, а двугранный угол $\varphi = 0$. Если в системе $u < 0{,}4764$, то между частицами возникает контактная поверхность и в месте ее пересечения с межфазной поверхностью твердое тело — жидкость образуется двугранный угол $\varphi_1 > 0$. Чем меньше содержание жидкой фазы в системе, тем больше площадь контактной поверхности твердое тело — твердое тело, больше «деформированы» сферы и соответственно образуются бóльшие двугранные углы (рис. 33). При увеличении содержания жидкой фазы величины двугранных углов уменьшаются от некоторого значения φ_1 до нуля. Таким образом, в зависимости от содержания жидкости в системе образуются двугранные углы, значения которых находятся в интервале $\varphi_1 \leqslant \varphi \leqslant 0$. Этот вывод справедлив для композиций, в которых $\sigma_{тт} > 2\sigma_{тж}$, т. е. поверхность твердое тело — твердое тело неустойчивая.

Экспериментальная проверка установленной зависимости $\varphi = f(u)$ была проведена при исследованиях спеченных композиций TiC—Co, WC—Co, Cr_3C_2—Co, WC—Cu, Cr_3C_2—Cu. В композиции TiC—Co частицы карбида титана имеют сферическую форму и в образцах, содержащих 19,5 % Co (по объему), образуют двугранные углы, равные 26°. После погру-

Таблица 9. **Стереологические характеристики образцов ТК20 после их погружения в расплав кобальта**

Характеристика	Время нахождения в расплаве, мин			
	0	15	35	60
Содержание кобальта, % (по объему)	19,5	24,0	27,1	35,0
Содержание жидкой фазы, % (по объему)	22,4	26,8	30,2	39,1
Относительная доля контактной поверхности	0,30	0,28	0,20	0,12
Среднее число контактов, приходящихся на одну частицу	2,2	1,8	1,0	0,3
Двугранный угол, град.	26	24	19	8

жения композиции в расплав кобальта содержание связующего металла увеличилось до 27,1 об.%, а значения двугранного угла уменьшилось до 19° и при достижении объемного содержания связующего металла 35,0 % между частицами сохранились только точечные контакты и некоторые сростки. Двугранный угол в такой композиции равен 8°. В результате миграции расплава кобальта в образцы из композиции TiC—Co происходила перестройка тугоплавкого скелета. По мере увеличения содержания жидкой фазы уменьшилась относительная доля контактной поверхности, среднее число контактов, приходящихся на одну частицу, снизилось от 2,2 в начальном состоянии до 0,3 после выдержки в расплаве в течение 60 мин (табл. 9). Эти структурные превращения вызвали соответствующее изменение двугранного угла в композиции TiC—Co.

В образцах из композиции WC—Co, содержащих 14 % (по обьему) жидкой фазы, частицы карбида вольфрама образовали преимущественно двугранные углы, равные 40 и 60° и некоторое количество углов 90°. Эти данные совпадают с результатами исследований Герленда [225] и И. Н. Чапоровой [191]. Три значения двугранных углов обусловлены сильной анизотропией поверхностных свойств кристаллов карбида вольфрама [225]. После введения в композицию дополнительного объема жидкой фазы значения двугранных углов изменились. При объемном содержании жидкой фазы около 55 % двугранные углы 40 и 60° исчезли, образовались преимущественно углы, равные 90° . Последующее увеличение жидкой фазы привело к исчезновению углов размером

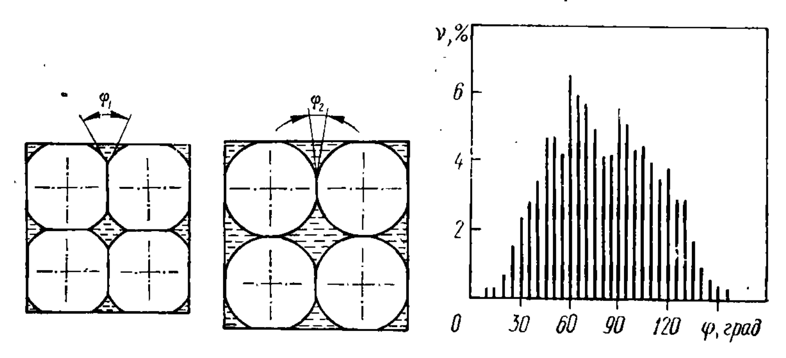


Рис. 33. Схема контакта сферических частиц при различном количестве жидкой фазы.

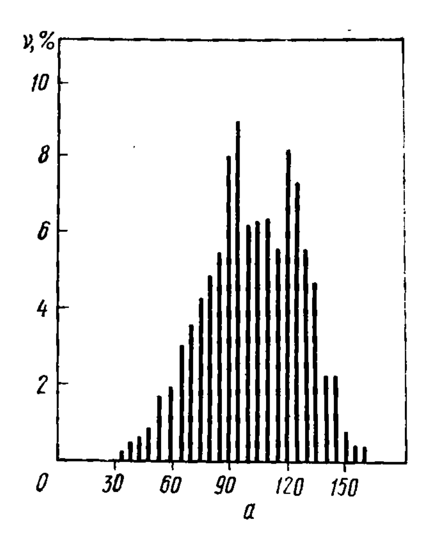
Рис. 34. Распределение частот ν случайных сечений двугранных углов в композиции Cr_3C_2—Co, содержащей 20 % Co (по объему).

90°, карбидный скелет распался на отдельные кристаллы. В системе Cr_3C_2—Co $\varphi = 60°$ при объемном содержании кобальта 20 % (рис. 34). Погрузив эти образцы в расплав кобальта, насыщенный хромом и углеродом, наблюдали поглощение жидкой фазы композицией и полную замену поверхности твердое тело — твердое тело межфазной поверхностью твердое тело — жидкость при распаде карбидного скелета. Это свидетельствует о том, что в системе Cr_3C_2—Co $\sigma_{тт} > 2\sigma_{тж}$ и, следовательно, равновесных двугранных углов не существует. Наблюдаемое поглощение расплавов металлов спеченными композиционными телами является подтверждением зависимости $\varphi = f(u)$, потому что увеличение содержания жидкой фазы в объеме композиционного тела возможно только в результате перестройки тугоплавкого скелета с образованием нового стереометрического положения частиц, а следовательно, и с образованием новых двугранных углов. При определении двугранных углов ряд исследователей не учитывал влияния количества жидкой фазы в композиции, в результате чего в литературе появились противоречивые данные для одной и той же системы. Миссоль [122], ссылаясь на Чеха, приводит для системы WC—Co значение двугранного угла 50°, что противоречит исследованиям [191, 225]. Там же [122] для системы TiC—Co приведено значение двугранного угла 25°. На основании этого можно сделать неправильный вывод о том, что в композиции TiC—Co невозможно разделение частиц жидкой фазой. В действительности, как показали исследования, в композиции TiC—Co расплав кобальта полностью разделяет частицы карбида титана. Это означает, что для системы TiC—Co выполняется условие $\sigma_{тт} > 2\sigma_{тж}$ и понятие равновесного двугранного угла теряет смысл. Согласно нашим исследованиям в системах WC—Co, WC—Ni, TiC—Ni, TiC—Co и Fe—Cu не существует равновесных двугранных углов. В этих системах при неограниченно большом количестве жидкой фазы контактная поверхность твердое тело — твердое тело вообще не образуется. В композициях, созданных на базе этих систем, при недостаточном количестве жидкой фазы образуются неравновесные двугранные углы. Такие композиции интенсивно поглощают жидкие металлы.

Выше был рассмотрен случай, когда константа Вульфа нового состояния кристалла все время увеличивалась $W_0 < W_1 < W_2 < \dots < W_n$. Это означает, что в дисперсной системе твердое тело — жидкость имеет место неравенство $\sigma_{тт} > 2\sigma_{тж}$, т. е. устойчивой является только поверхность твердое тело — жидкость и равновесный двугранный угол вообще не существует. Под равновесным двугранным углом

подразумевается такой угол, при образовании которого система имеет наименьшую внутреннюю энергию. Следовательно, во всех рассмотренных промежуточных состояниях в системе образовывались неравновесные двугранные углы Их появление было обусловлено недостаточным количеством жидкой фазы в композиции. Значения этих углов зависят от количества жидкой фазы.

Рассмотрим композиции, в которых $2\sigma_{тж} > \sigma_{тт}$. Пусть в начальном состоянии системы все кристаллы разделены жидкостью и допускаются только точечные контакты. В этих условиях система является термодинамически неустойчивой. Минимальное значение ее внутренней энергии соответствует состоянию, в котором кристаллы образуют контактные поверхности. В результате перехода системы в новое состояние возникает контактная поверхность твердое тело — твердое тело. При этом возможно выпотевание жидкости из композиции до момента образования равновесного двугранного угла. Очевидно, что только в системах, в которых $2\sigma_{тж} > \sigma_{тт}$, могут образоваться равновесные двугранные углы. Характерным примером систем, в которых образуются равновесные двугранные углы, являются композиции Cu—Pb и Ni—Pb. До момента образования двугранного угла в этих системах наблюдали выпотевание жидкого свинца, затем наступало состояние механического равновесия жидкой и твердой фаз, в результате чего массоперенос расплава свинца прекращался. К системам, в которых существуют равновесные двугранные углы, относятся также композиции WC—Cu и Cr_3C_2—Cu. Исследованиями установили, что в системе WC—Cu образуется равновесный двугранный угол, равный 90°. Наблюдаемый на кривой частот распределения случайных сечений углов (рис. 35, *а*) дополнительный пик для угла 120°, по-видимому, обусловлен сильной анизотропией свойств частиц карбида вольфрама. Очевидно, из всех возможных сочетаний граней, образующих поверхности твердое тело — твердое тело и жидкость — твердое тело близкую к минимальной свободную энергию имеют сочетания граней, образующих углы 90 и 120°. Изменение содержания жидкой фазы от 40 до 18 % (по объему) не повлияло на значения двугранных углов в композиции WC—Cu. Образцы, изготовленные из композиции WC—Cu, содержащие 20 % (по объему) жидкой фазы, погружали в расплав меди и при температуре 1370 °С выдерживали в среде водорода в течение 74 ч. После столь длительной выдержки в образцах не было выявлено какого-либо изменения содержания жидкой фазы. В течение выдержки происходила коалесценция частиц, их размеры увеличились от 3 до 20 мкм.



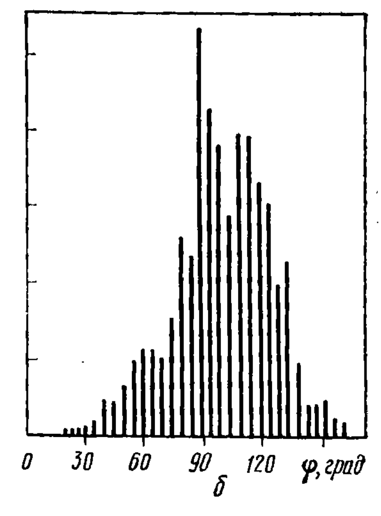


Рис. 35. Распределение частот ν случайных сечений двугранных углов в композиции WC—Cu (*а*) и Cr_3C_2—Cu (*б*).

Этот процесс вызвал уменьшение свободной энергии, потому что сокращались площади поверхностей твердое тело — жидкость и твердое тело — твердое тело. Однако проникновения жидкой фазы в контактную зону частиц и замены поверхности $S_{тт}$ двумя поверхностями $S_{тж}$ в рассматриваемой системе не происходило, так как в системе образовались двугранные углы, близкие к равновесным. Рост частиц карбида вольфрама происходил без изменения их стереометрического положения при постоянных значениях двугранных углов, и соответственно без изменения объема образцов. Совокупностью этих факторов объясняется отсутствие миграции жидкой меди в образцах WC—Cu.

В системе Cr_3C_2—Cu равновесный двугранный угол равен 90°. Кроме этого угла образуется дополнительный двугранный угол 115° (рис. 35, *б*). Содержание жидкой фазы не влияет на величину этих углов в композиции Cr_3C_2—Cu. Мы не выявили миграции жидкой меди в спеченной композиции Cr_3C_2—Cu. Однако процесс массопереноса жидкой меди в композициях WC—Cu и Cr_3C_2—Cu возможен. Если создать композицию с неравновесной структурой, например, методом динамического горячего прессования, то при переходе системы в равновесное состояние произойдет перестройка карбидного скелета. В результате этой перестройки будет протекать массоперенос жидкой фазы. Системы, в которых равновесные дву-

гранные углы имеют большие значения, например 90, 120, 150°, могут достигать механического равновесия при незначительном количестве жидкой фазы. Проведенный выше анализ различных систем позволяет использовать соотношение поверхностных энергий для классификации существующих композиционных материалов, в частности выделить композиции, в которых $\sigma_{тт} > 2\sigma_{тж}$, и композиции с соотношением поверхностных энергий $\sigma_{тт} \leqslant 2\sigma_{тж}$. В первых тугоплавкие частицы образуют неравновесные двугранные углы. В состоянии, соответствующем минимальному значению термодинамического потенциала системы, устойчивой является только межфазная поверхность твердое тело — жидкость, частицы полностью разделены жидкостью и двугранные углы не образуются. В композициях, имеющих $\sigma_{тт} \leqslant 2\sigma_{тж}$, тугоплавкие частицы стремятся создать контактную поверхность твердое тело — твердое тело, образуя равновесные двугранные углы, т. е. такие углы, при которых достигается минимальное значение термодинамического потенциала системы.

2. Процессы, протекающие в композиции в период миграции расплавов металлов

Рассмотрим процесс массопереноса расплава металлов в спеченных композициях, в которых $\sigma_{тт} > 2\sigma_{тж}$. Именно эти композиции способны интенсивно поглощать жидкие металлы.

Спекание композиционных материалов происходит в присутствии расплава связующего металла, который, как правило, хорошо смачивает тугоплавкую фазу, частично ее растворяет, способен проникать по контактным границам частиц, т. е. является поверхностно-активным по отношению к тугоплавким частицам. Это означает, что при образовании тугоплавкого скелета в контактной зоне частиц находятся адсорбированные атомы расплава металла, а также неупорядоченные атомы контактирующих кристаллов. Контактную зону частиц можно представить как некоторый слой, обогащенный атомами связующего металла и обладающий особыми свойствами. Это положение хорошо иллюстрируют результаты экспериментальных исследований спеченной композиции WC—Co, выполненных методом локальной трансмиссионной электронной микроскопии [257]. Авторы этой работы установили, что внутри зерна карбида вольфрама отношение концентрации кобальта к вольфраму составляет 0,0058—0,0150, а на контактной границе WC—WC — в пределах 0,019—0,0357, т. е. оно в три раза выше. Авторы [257] считают, что на кон-

тактной границе WC—WC адсорбируется несколько слоев атомов кобальта. Такой слой не обладает свойствами ни кобальтовой, ни карбидной фаз. В контактной зоне частиц наблюдается повышенная концентрация дислокаций, вызываемая как адсорбцией поверхностно-активных атомов металла, так и соприкосновением граней с различной ретикулярной плотностью атомов [24]. Прежде всего этот слой имеет повышенную энергию, что хорошо проявляется при травлении шлифов. Естественно предположить, что в период жидкофазного спекания установилось химическое и механическое равновесие контактного слоя с жидкой фазой. Химическое равновесие реализуется в результате установления равенства химических потенциалов компонентов, а механическое — путем образования двугранных углов. Из условия механического равновесия фаз (2.2а) было получено выражение двугранного угла φ. Отсюда следует, что в состоянии равновесия, соответствующего минимальному значению термодинамического потенциала, в системе образуются равновесные двугранные углы. Справедливо и обратное утверждение. В системе твердое тело — жидкость возникновение равновесных двугранных углов соответствует установлению механического равновесия фаз.

В объеме композиционного тела на линии контакта двух частиц и жидкости действуют силы, обусловленные взаимодействием контактной зоны частиц с жидкостью. В состоянии равновесия, когда частицы образуют равновесные двугранные углы, эти силы уравновешивают друг друга (см. рис. 32) и жидкость не проникает в контактную зону частиц. Если частицы образуют неравновесные двугранные углы, то можно предположить, что равнодействующая сил направлена вдоль поверхности твердое тело — твердое тело. В спеченных композиционных телах WC—Co, WC—Ni, TiC—Ni, TiC—Co, Fe—Cu, Cr_3C_2—Co, Cr_3C_2—Ni тугоплавкие частицы образуют неравновесные двугранные углы, поэтому в них межфазные силы взаимодействия неуравновешены, в результате чего возникают силы, способствующие проникновению жидкости по контактным поверхностям частиц. Несмотря на существование таких сил в спеченном композиционном теле жидкость в контактную зону не проникает, так как этот процесс вызвал бы обнажение капилляров в поверхностном слое композиционного тела. Проникновению жидкости в контактную зону препятствует капиллярное давление, действующее на поверхности тела. Схема сил, возникающих в месте контакта твердой и жидкой фаз, представлена на рис. 36, где $F_т$ — сила, действующая в контактной зоне, $F_{тж}$ — равнодействующая сил,

возникающих на поверхности твердое тело — жидкость, $F_к$ — сила, вызываемая капиллярным давлением. Капиллярное давление может колебаться в широких пределах, но оно всегда превосходит равнодействующую силу $F_т$ и $F_{тж}$. Если бы указанное условие не выполнялось, то в процессе жидкофазного спекания мы не получили бы компактное тело. Таким образом, в объеме тела создается механическое равновесие сил, действующих на жидкую фазу.

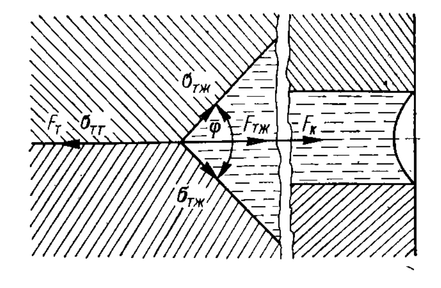


Рис. 36. Схема действия сил в объеме спеченного композиционного тела.

При погружении спеченного тела в расплав металла, который смачивает тугоплавкие частицы, на поверхности тела исчезают или значительно уменьшаются капиллярные силы. Это нарушает установившееся механическое равновесие сил, действующих на жидкую фазу в теле, и расплав проникает по контактным поверхностям частиц. Поступление жидкости в контактную зону изменяет удельную свободную поверхностную энергию кристаллов, что приводит к нарушению ранее установившегося равновесия между формой частицы и окружающей средой. С этого момента начинается процесс перекристаллизации частиц, который продолжается до тех пор, пока в новых условиях не образуется форма частицы, максимально приближающаяся к равновесной. В расплавах, частично растворяющих тугоплавкую фазу, процесс перекристаллизации протекает диффузионным путем через жидкую фазу [57]. Этот процесс охватывает все частицы, в которых произошло изменение удельной поверхностной энергии. В результате изменения геометрической формы кристаллов в композиции образуется новое их стереометрическое расположение, при котором увеличивается толщина прослоек и жидкий металл поступает в расширяющиеся прослойки из окружающего тела объема. Процесс перекристаллизации сопровождается ростом объема композиционного тела, в результате чего может увеличиваться количество жидкой фазы в теле. Если изменение геометрической формы тугоплавких частиц протекает в ограниченном объеме расплава металла, то после поглощения всего этого расплава телом и завершения перекристаллизации частиц образуются новые контактные поверхности между частицами и межфазные поверхности твердое тело — жидкость, снова возникает на поверхности тела

капиллярное давление, а в объеме устанавливается равновесие сил, действующих на жидкую фазу. В безграничном объеме расплава металла процесс поглощения жидкости композиционным телом протекает до полного разделения частиц или до момента образования ими равновесных двугранных углов. Такому состоянию композиции соответствует установленный нами предел насыщаемости жидкой фазой композиций WC—Co, TiC—Co, TiC—Ni и др.

В соответствии с рассмотренным механизмом композиционные тела могут поглощать любые расплавы и жидкие металлы, которые смачивают поверхность карбидных частиц и снижают капиллярное давление на поверхности тела. Чтобы запустить механизм миграции, необходимо нарушить равновесие сил, действующих на жидкую фазу в объеме тела, и обеспечить проникновение расплава извне в каналы, образованные тугоплавкими частицами. Эти условия выполнялись в композициях WC—Co, WC—Ni, TiC—Ni, TiC—Co, Fe—Cu, Cr_3C_2—Ni при погружении образцов в расплавы на основе кобальта, никеля, железа и меди.

В спеченные композиционные тела могут проникать также жидкие металлы, которые в чистом виде не смачивают тугоплавкие частицы, но, взаимодействуя с жидкой фазой композиции, образуют расплавы с хорошей смачиваемостью. К таким металлам относится олово. По литературным данным, олово не смачивает карбид вольфрама [153]. Однако жидкое олово растворяет кобальт и образовавшийся расплав смачивает частицы карбида вольфрама, что обеспечило проникновение олова в образцы из композиции WC—Co. В отличие от олова жидкий свинец практически не образует растворов с расплавом кобальта [183] и не смачивает карбид вольфрама. При погружении в жидкий свинец образцов из композиции WC—Co, по-видимому, капиллярное давление на их поверхности заметно не изменяется, поэтому после выдержки в течение 7200 с при температуре 1370 °С в среде водорода мы не обнаружили поглощения жидкого свинца образцами из композиции WC—Co. Плохая смачиваемость жидким свинцом карбида вольфрама также была препятствием для проникновения свинца в образцы. В процессе миграции жидкой фазы центральным звеном является перекристаллизация частиц и последующая перестройка тугоплавкого скелета. После завершения жидкофазного спекания композиции тугоплавкие частицы образуют скелет, пронизанный расплавом металла. Спеченное тело представляет собой дисперсную систему, которая находится в метастабильном состоянии. В такой системе происходит рост тугоплавких частиц, связанный с диффузией

компонентов через жидкую фазу. Этот массоперенос вызван градиентом химических потенциалов, возникающих в микрообъемах системы, в частности между объемами жидкой фазы, окружающей мелкие частицы, и объемами жидкости, окружающей крупные частицы. В объеме спеченного тела непосредственно в жидкой фазе существуют диффузионные потоки компонентов, обеспечивающих рост одних частиц и исчезновение других. Рост частиц сопровождается разрушением одних контактов твердое тело — твердое тело и возникновением новых. Таким путем в спеченном теле непрерывно осуществляется консолидация и деконсолидация тугоплавких частиц. Эти процессы наиболее активно протекают через жидкую фазу, т. е. в композициях, в которых расплав металла частично растворяет твердую фазу. Существование диффузионных потоков компонентов в микрообъемах жидкой фазы композиции создает наиболее благоприятные условия для перекристаллизации тугоплавких частиц по механизму растворение — осаждение, что имеет место при миграции жидкой фазы. Скорость миграции жидкой фазы в композиции определяется скоростью перекристаллизации и, следовательно, перестройки тугоплавких частиц. В то же время перекристаллизация ограничивается скоростью диффузии компонентов в жидкой фазе, а последняя зависит от состава среды, в которой происходит диффузия, физических и химических свойств диффундирующих атомов и среды, их размеров, несущего заряда, электронного взаимодействия с соседними атомами и т. п. В целом на скорость перекристаллизации тугоплавких частиц влияет состав как твердой, так и жидкой фазы. Из всего многообразия факторов, влияющих на скорость диффузионного переноса компонентов в композиционном теле, следует обратить внимание на то, что при прочих равных условиях диффузионный поток атомов зависит от величины градиента химического потенциала компонентов. Это положение вытекает непосредственно из первого закона Фика. Частицы с ярко выраженной анизотропией поверхностных свойств способны создать, по-видимому, бóльшие градиенты химических потенциалов в микрообъемах жидкой фазы тела и, следовательно, могут иметь более высокие скорости перекристаллизации, чем частицы, не обладающие анизотропией. Исходя из этих позиций, можно объяснить более высокую скорость миграции (течения) расплава никеля в композиции WC—Ni по сравнению с композицией TiC—Ni. Частицы карбида вольфрама имеют ярко выраженную анизотропию поверхностных свойств [153]. Исследования показали, что скорость миграции жидкой фазы в композиции WC —Ni была в три раза выше, чем в композиции TiC—Ni. Опыты по

миграции расплава никеля в композициях WC—Ni и TiC—Ni были проведены при близких температурах 1320 и 1350 °С, вязкость расплавов никеля практически была одинаковой [6], поэтому скорость миграции расплава никеля в спеченном теле в основном зависела от скорости перекристаллизации частиц. Высокая скорость миграции жидкой фазы в композиции WC—Ni была вызвана интенсивной перекристаллизацией анизотропных частиц карбида вольфрама через жидкую фазу, т. е. высокими скоростями диффузионных потоков в микрообъемах образцов WC—Ni. Частицы карбида титана имеют кубическую кристаллическую решетку и обладают незначительной анизотропией свойств [153]. Как показали исследования взаимодействия шлифованных образцов карбида титана с расплавом никеля (см. рис. 25), частицы карбида титана имеют слабую тенденцию к приобретению равновесной формы, что, по-видимому, определило низкую скорость перестройки карбидного скелета, а следовательно, и скорость миграции расплава никеля. Совокупность экспериментальных данных, полученных при исследовании массопереноса различных расплавов металлов в композиционных материалах на основе карбидов вольфрама, титана и хрома указывает на тесную взаимосвязь миграции расплава металла, рассматриваемого как течение жидкости, с диффузионными потоками компонентов в микрообъемах жидкой фазы спеченного тела, обеспечивающих перекристаллизацию тугоплавких частиц и перестройку скелета по механизму растворение — осаждение. Наиболее ярко эта взаимосвязь прослеживается при взаимодействии жидкой меди с композицией WC— Co.

Отличительной особенностью процесса миграции жидкой меди в спеченной композиции WC—Co является то, что в образцах не происходит заметного увеличения содержания связующего металла. На рис. 37 показано изменение содержания связующего металла в композиции ВК6 после контакта с расплавом кобальта (кривая *2*) и жидкой медью (кривая *1*) при температуре 1370 °С в течение 8 мин. В образце, контактировавшем с жидкой медью, в первой зоне шириной 5 мм кобальт отсутствовал, а содержание меди составило 12,4—13,8 об.% (рис. 37, участок *а—б*). В этих же условиях в образце, контактировавшем с расплавом кобальта, объемное содержание связующего металла выросло до 42—28%. Количественное изменение содержания меди и кобальта во второй зоне показано ориентировочно, исходя из характера изменения интенсивности их излучения. Максимальное содержание кобальта 14,5 об.% установлено на расстоянии 12 мм от места контакта образца с жидкой медью, оно превосходило содержание ко-

бальта в начальном состоянии образца только на 4,5 об. % (участок *б—в*). При взаимодействии образца с расплавом кобальта происходит процесс перекристаллизации частиц через жидкую фазу с последующей их перегруппировкой. Указанные процессы обеспечивают накопление связующего металла в композиционном теле. Как показали наши исследования, медь не проникает по контактным границам частиц, карбид вольфрама не растворяется в жидкой меди. После замещения расплава кобальта медью в композиции WC—Co прекращались процессы растворения — осаждения тугоплавких частиц. Как только был прерван механизм растворение — осаждение тугоплавких частиц, прекратилась их перекристаллизация через жидкую фазу и соответственно перегруппировка, обеспечивающая накопление связующего металла. Зона *I*, образовавшаяся в результате замещения кобальта медью, является пассивной; на основании изложенного выше она не обладает всасывающей силой. Наиболее активными остаются зоны *III* и *IV*, которые, по-видимому, и обеспечивают процесс миграции меди в образцы. При этом зона *I* создает только гидравлическое сопротивление потоку жидкости. Распределение связующего металла в композиции WC—Cu/WC—Co свидетельствует о том, что накопление расплава металла в композиционном теле происходит при активной перекристаллизации частиц через жидкую фазу по механизму растворение — осаждение, т. е. когда существуют диффузионные потоки вещества в микрообъемах жидкой фазы.

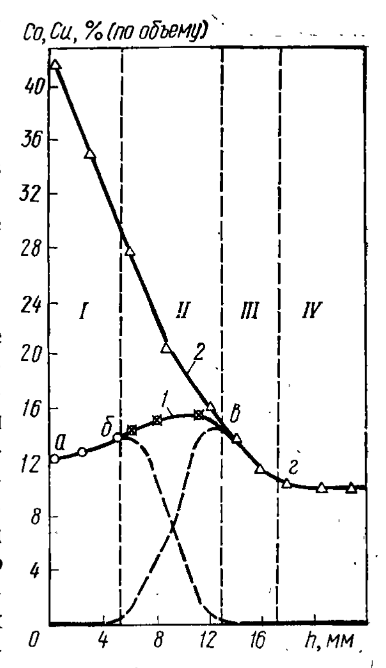


Рис. 37. Распределение содержания связующего металла по длине образцов ВК6, контактировавших с жидкой медью (*1*) и расплавом кобальта (*2*) (штриховые кривые — гипотетическое распределение содержания меди и кобальта).

В соответствии с изложенным выше по мере замещения кобальта медью в первой зоне прекращалось увеличение сечения каналов, по которым двигалась жидкая фаза, а следовательно, прекращалось накопление связующего металла.

В слоях образца, прилегающих к поверхности контакта с медью, кобальт был замещен за наиболее короткий промежуток времени. В последующих слоях расплав кобальта находился более длительное время, и происходило большее увеличение сечения каналов до момента замещения в них кобальта медью, в связи с чем появилась восходящая ветвь кривой *1* (см. рис. 37).

Присутствие кобальта во второй зоне в течение всего процесса миграции жидкости, а также поступление расплава из первой зоны создали более благоприятные условия для перестройки карбидного скелета и накопления связующего металла во второй зоне. В третью зону медь не проникла, здесь увеличивалось содержание связующего металла за счет поступления расплава из зоны *II*. В связи с тем, что в эту зону поступал только расплав кобальта, его содержание увеличивалось так же, как и в образце, контактировавшем с расплавом кобальта (см. рис. 37, участок *в—г*).

Исследования миграции жидкой фазы в композициях WC—Co, WC—Ni, Cr_3C_2—Ni, TiC—Ni, TiC—Co позволяют проследить влияние тугоплавкой фазы и связующего металла на кинетику изучаемого процесса. Для рассмотренных композиций общим является хорошая смачиваемость расплавом металла тугоплавкой фазы, частичное ее растворение в жидкой фазе и способность последней проникать по контактным границам тугоплавких частиц. Совокупность этих свойств обеспечила миграцию жидкой фазы в композициях. Однако различные свойства каждой из фаз определили кинетические особенности миграции расплавов металлов. Наиболее интенсивно этот процесс протекал в композиционных материалах WC—Co и WC—Ni, что обусловлено, в первую очередь, специфическими свойствами частиц карбида вольфрама.

При перестройке тугоплавкого скелета увеличивается объем спеченного тела. Количество жидкой фазы, поглощаемой композиционным телом, определяется тем, насколько может увеличиваться его объем при перестройке тугоплавкого скелета. Прирост объема определяется равновесной формой тугоплавких частиц и их стереометрическим расположением. Трехгранные удлиненные призмы карбида вольфрама, образующие двугранные углы, равные 90°, создают наиболее рыхлую структуру, полости которой заполняются расплавом металла. Наиболее плотная упаковка для указанных выше условий наблюдается при сферической форме частиц, что и определило незначительную миграцию жидкой фазы в композиции TiC—Co по сравнению с миграцией в композиции WC—Co.

Форма тугоплавких частиц в расплаве металла зависит от соотношения средней поверхностной энергии $\bar{\sigma}$ и энергии габитусной грани σ' [269]. Для соотношения $\bar{\sigma}/\sigma' < 0{,}58$ форма частиц определяется их кристаллографической анизотропией. В этих условиях кристаллы имеют хорошо ограненную форму, например кристаллы карбида вольфрама в расплавах никеля или кобальта. При соотношении $\bar{\sigma}/\sigma' = 0{,}58 \div 0{,}71$ наблюдается скругление углов частиц, а при $\bar{\sigma}/\sigma' = 0{,}71 \div 1{,}00$ тугоплавкие частицы принимают форму сферы. Сферическую форму принимают кристаллы карбида титана в расплаве кобальта. Если межфазная энергия твердое тело — жидкость имеет большие значения, то энергетически более выгодным становится образование минимальной поверхности частицы, т. е. сферической, чем ее огранка в соответствии с кристаллическим строением. По данным [220], кристаллы карбида вольфрама в расплаве кобальта имеют очень низкую межфазную энергию ($\sigma_{WC-Co} = 3 \times \times 10^{-3}$ Дж/м^2), поэтому кристаллы карбида вольфрама в композиции WC—Co имеют хорошо ограненную форму трехгранных призм в соответствии с гексагональной структурой кристаллической решетки. Итак, свойства жидкой фазы определяют форму тугоплавких частиц, а следовательно, величину потока жидкой фазы в процессе ее миграции в композиции.

Таким образом, из анализа миграции жидкой фазы в композициях WC—Co, WC—Ni, TiC—Ni и TiC—Co следует, что на кинетику изучаемого процесса влияют свойства как тугоплавкой фазы, так и расплава металла. Первый фактор определяет способность частиц принимать равновесную форму, а второй влияет на их равновесную форму и в итоге определяет количество жидкой фазы, поглощаемое спеченным телом, а также состояние его предельного насыщения расплавом. Оба фактора влияют на скорость миграции жидкой фазы, глубину ее проникновения в спеченное тело, величину потока жидкости, количественные и качественные структурные изменения в композиции.

3. Движущие силы миграции

Миграция жидкой фазы включает проникновение расплава в контактную зону частиц, их перекристаллизацию, построение нового тугоплавкого скелета при одновременном увеличении объема тела. Все эти процессы взаимосвязаны и оказывают определенное влияние друг на друга. Рассмотрим процесс миграции как ламинарное течение жидкости в объеме композиционного тела. Чтобы вызвать такое течение жидко-

сти, должен существовать градиент давления. При погружении тела в расплав капиллярное давление на поверхности тела исчезает, поэтому оно не может влиять на изучаемый процесс. По-видимому, течение жидкости определяется силами, возникающими в композиционном теле в результате перекристаллизации частиц. Если тело заключить в жесткую оболочку, проницаемую только для жидкости, то вследствие изменения геометрической формы тугоплавких частиц оно будет оказывать определенное давление на оболочку, так как последняя препятствует увеличению его объема. Это давление вызвано перекристаллизацией частиц в композиционном теле. Очевидно, что давление перекристаллизации зависит от количества жидкой фазы в композиции. В композиции, в которой содержание жидкой фазы равно пределу ее насыщения и тугоплавкие частицы находятся в равновесии с окружающей средой, процесс перестройки скелета с увеличением его объема не протекает, поэтому давление перекристаллизации отсутствует. Из условия равновесия частиц в композиции следует, что чем меньше в композиции жидкой фазы, тем больше частиц имеет неравновесную форму, тем существеннее изменяется их форма при переходе к состоянию равновесия и соответственно тем больше возникает давление, связанное с увеличением объема тела. В рассматриваемом процессе следует четко различать непосредственно давление, вызываемое перекристаллизацией частиц, и давление, возникающее в результате увеличения объема тела. Последнее является результатом перекристаллизации частиц, но не равно давлению перекристаллизации в прямом его понимании. Способность частиц приобретать равновесную форму при прочих равных условиях зависит от их размера. Чем меньше частицы, тем больше их склонность приобрести равновесную форму [165]. Это означает, что давление перекристаллизации зависит также и от размера тугоплавких частиц.

Перекристаллизация частиц протекает при условии, что в контактную зону непрерывно поступает жидкость. Оба эти процесса влияют друг на друга. Перекристаллизация частиц вызывает поток жидкости, и в то же время поступление новых порций расплава инициирует процесс перекристаллизации. Поток жидкости устремляется в композиционное тело, потому что в нем увеличиваются прослойки, образованные частицами. В то же время рост прослоек вызван перекристаллизацией частиц. Несмотря на главную роль процесса перекристаллизации тугоплавких частиц в рассматриваемом механизме, было бы ошибочно утверждать, что именно давление перекристаллизации является движущей силой течения жидкой

фазы. Давление перекристаллизации действует против внешних сил, препятствующих увеличению объема тела, и непосредственно не воздействует на окружающий расплав. По нашему мнению, правильнее считать, что процесс перекристаллизации, протекающий с увеличением объема тела, порождает всасывающую силу, действующую непосредственно на жидкую фазу, при этом сила, с которой расплав всасывается в тело, пропорциональна силе, вызывающей расширение этого тела. Именно в таком виде проявляется связь между давлением перекристаллизации частиц и силой, вызывающей течение жидкости в объеме тела.

Основными движущими силами, действующими на жидкую фазу в композиции, можно принять силу, возникающую в объеме тела непосредственно в месте контакта двух частиц с жидкостью и направленную вдоль поверхности твердое тело — твердое тело (см. рис. 32), а также силу, возникающую в результате увеличения объема тела, т. е. процесса перекристаллизации частиц. Обе силы взаимосвязаны, каждая из них воздействует на расплав, окружающий спеченное тело, как всасывающая сила. Совместное действие этих сил создает в композиции некоторое давление П, именуемое в дальнейшем давлением миграции. Градиент давления миграции П вызывает массоперенос жидкости в объеме тела. Существование давления миграции П в композиционном теле будет строго доказано, исходя из основных положений термодинамики, в следующей главе, где предложена также методика экспериментального определения его величины. Здесь же мы стремились дать физическую интерпретацию давления П и с этих позиций объяснить особенности миграции жидкой фазы в композициях. Рассматривая возникновение давления П как результат действия процессов проникновения жидкой фазы в контактную зону частиц и их перекристаллизации, можно предположить, что величина давления П в объеме тела зависит от поверхностных натяжений $\sigma_{тт}$, $\sigma_{тж}$, а также от содержания жидкой фазы и размера частиц. В общем виде можно записать, что давление миграции $П = f(\sigma_{тт}, \sigma_{тж}, u, r)$. Очевидно, что давление миграции существует только в тех композициях, в которых протекает перекристаллизация тугоплавких частиц. С физической точки зрения давление миграции П действует на расплав, окружающий композиционное тело, как давление всасывания и величина его зависит только от структуры композиции, содержания и свойств ее твердой и жидкой фаз.

Рассмотрим действие давления П на расплав, окружающий тело. Между расплавом и композиционным телом суще-

ствует некоторый градиент давления П (в расплаве П = 0). Под действием градиента давления жидкость устремляется в композиционное тело. По мере увеличения содержания жидкости в объеме тела, исчезновения контактной поверхности твердое тело — твердое тело и приближения тугоплавких частиц к равновесной форме давление П уменьшается. При полном разделении частиц или образовании ими равновесных двугранных углов значение П становится равным нулю. В этот момент миграция жидкой фазы прекращается.

Предложенный механизм удовлетворительно описывает также миграцию жидкости при частичном погружении композиционного тела в расплав. В месте контакта с расплавом металла на поверхности тела исчезают капиллярные силы, вследствие чего в объеме тела, прилегающем к поверхности контакта, нарушается механическое равновесие жидкости, она проникает по контактным границам частиц, вызывает их перекристаллизацию, в результате возникает направленный поток расплава в тело. Такой процесс был исследован нами по методике миграции жидкости в полуограниченный стержень. В рассматриваемой модели проникновение жидкости в стержень также определяется перекристаллизацией частиц, распространением фронта движущегося расплава. Следует иметь в виду, что одновременно с течением расплава в глубь тела происходит его накопление в слоях, охваченных перекристаллизацией частиц. Наиболее полно этот процесс протекает в слое, непосредственно прилегающем к поверхности контакта с расплавом металла, поэтому в нем возникает самое высокое содержание жидкой фазы. Чем дальше удален слой от поверхности контакта тела с расплавом, тем позже и при меньшем количестве жидкости в нем начинается перекристаллизация тугоплавких частиц. В связи с этим в таких слоях перекристаллизация частиц развивается в меньшей степени, что и обусловливает незначительное увеличение в них содержания жидкой фазы. Кроме того, поступление жидкой фазы в более удаленные слои затрудняется все возрастающим гидравлическим сопротивлением при ее движении через тугоплавкий скелет. Совокупность этих факторов определила ниспадающий характер распределения содержания жидкой фазы по длине образцов (см. рис. 7, 17), а также уменьшение скорости движения жидкости и ее потока во времени.

Давление миграции П как движущая сила процесса оказывает прямое влияние на кинетику миграции жидкой фазы в спеченных композиционных телах. Однако при оценке скорости миграции расплава металла в объеме тела необходимо учитывать также гидродинамические свойства жидко-

сти и среды: вязкость, проницаемость тугоплавкого скелета и его прочность. Такой подход к процессу миграции жидкости в теле позволяет дать правильное толкование наблюдаемым явлениям и предсказать влияние некоторых параметров на изучаемый процесс. Из гидродинамической теории следует, что чем выше проницаемость среды и ниже вязкость жидкости, тем больше ее поток при постоянном градиенте давления [198]. При увеличении жидкой фазы в композиции растет сечение прослоек, по которым движется расплав металла, и улучшается проницаемость тугоплавкого скелета. Однако увеличение содержания жидкости вызывает уменьшение давления миграции. Следовательно, в композиции действуют два фактора, противоположно влияющие на кинетику процесса.

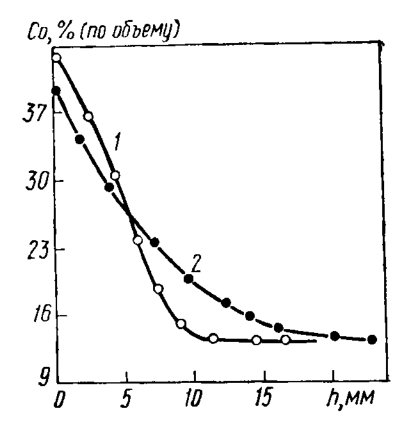


Рис. 38. Распределение кобальта по длине образцов из композиции WC—Co:

1 — исходное состояние; 2 — после обжатия.

Спеченное композиционное тело имеет достаточно прочный тугоплавкий скелет. В период миграции жидкой фазы происходит разрушение контактов между частицами, изменяется их геометрическая форма, образуются новые контакты, увеличивается объем тела, содержание в нем расплава металла, т. е. разрушается старый тугоплавкий скелет и создается новый. Естественно ожидать, что прочность тугоплавкого скелета в композиции может заметно влиять на процесс миграции жидкости. Чтобы выяснить это влияние, мы провели следующие опыты. Образцы размером 5×8×35 мм, спеченные из композиции WC—Co, при комнатной температуре подвергали по грани 8 × 35 мм многократному одноосному обжатию давлением 5 ГПа. В результате та-

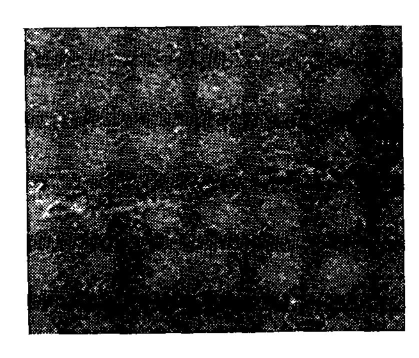


Рис. 39. Микроструктура трещины, возникшей в композиции ТН20 в результате миграции расплава железа, × 1500.

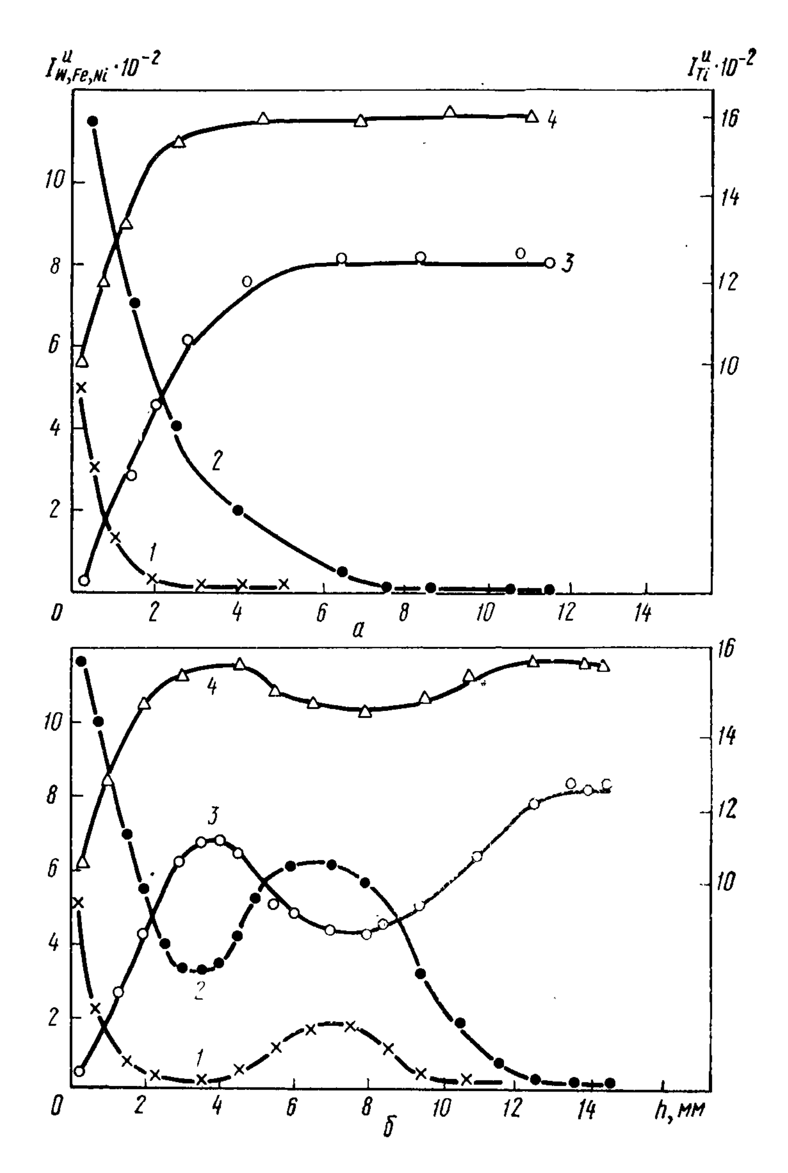


Рис. 40. Изменение интенсивности излучения вольфрама (*1*), железа (*2*), никеля (*3*) и титана (*4*) по длине образцов ТН20 при массопереносе по механизмам миграции (*а*) и капиллярно-миграционному (*б*).

кой обработки произошло скольжение карбидных частиц в местах их контакта, нарушилась целостность карбидного скелета, снизилась его прочность [172]. Результаты исследования (рис. 38) показали, что в образцах, подвергнутых одноосному обжатию, скорость течения расплава кобальта и глубина его проникновения увеличились в 1,5—1,8 раз по сравнению с контрольными образцами. Такой же эффект был получен на образцах, изготовленных из композиции WC—Ni. Прочность тугоплавкого скелета может в определенной степени только повлиять на кинетику процесса миграции жидкой фазы в композиционном теле, но не может остановить этот процесс, так как в результате проникновения жидкости в контактную зону частиц скелет рано или поздно разрушится и перекристаллизация частиц завершится.

Предварительную обработку композиционных тел обжатием целесообразно применять для интенсификации миграции жидкой фазы. При проникновении расплава металла в композиционное тело происходит постепенная перестройка тугоплавкого скелета. Увеличение объема и содержания жидкой фазы в одних слоях идет более интенсивно, чем в других и в то же время в теле существуют объемы еще не охваченные перекристаллизацией частиц. Такая неоднородность в развитии процесса, особенно при направленном потоке жидкости, вызывает напряжения в тугоплавком скелете. В некоторых случаях напряжения превышают предел прочности тугоплавкого скелета, тогда в скелете образуются микрополости. Такое явление наблюдалось при исследовании массопереноса расплава железа в композиции TiC—Ni, Mo (рис. 39). Образовавшиеся микрополости заполнялись расплавом железа и в дальнейшем служили транспортной артерией для подачи жидкости в более глубокие слои изделия. В этом случае имеется отклонение от установленных закономерностей миграции жидкой фазы в композиционном теле. На рис. 40 показан характер распределения элементов по длине образцов из композиции TiC—Ni, Mo в результате проникновения расплава железа без разрушения тугоплавкого скелета (*а*) и при образовании внутренних микрополостей (*б*).

Глава третья

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА МИГРАЦИИ

1. Некоторые положения термодинамики поверхностных явлений

При высоких температурах процессы, ответственные за формирование структуры композиционного тела,— диффузия, растворение, перекристаллизация тугоплавких частиц, растекание жидкой фазы, смачивание — протекают самопроизвольно, поэтому априорно принимали, что в условиях спекания дисперсная система неустойчива и в итоге переходит в компактное метастабильное состояние. В связи с таким подходом было выполнено ограниченное число исследований термодинамики процессов, протекающих при формировании структуры композиционных тел [47, 133]. Экспериментальные исследования последних лет показывают, что для объяснения некоторых явлений, имеющих место в спеченных композиционных телах, необходимы всесторонние термодинамические исследования. Так, исследованиями [263] обнаружено самопроизвольное образование полостей в спеченных композициях WC—Co. Чтобы определить условия возникновения таких полостей, выяснить роль и влияние различных параметров на этот процесс, необходимо в первую очередь исследовать термодинамику процессов, протекающих в таких телах. Самопроизвольное поглощение расплавов металлов, миграция жидкой фазы в объеме спеченных композиционных тел также требуют термодинамического описания. Результаты таких исследований позволят установить условия и определить область существования этих процессов.

Несмотря на то, что методы термодинамических исследований не разрабатывались применительно к спеченным композиционным материалам, решение поставленных задач не вызывает каких-либо затруднений. В настоящее время достаточно хорошо разработан математический аппарат [199, 206] и теория термодинамики дисперсных систем [88, 142, 146], которые могут быть успешно применены для исследования миграции жидкой фазы в композиционных телах.

Основы термодинамики гомогенных, гетерофазных систем и поверхностных явлений были разработаны Гиббсом [26], Ван-дер-Ваальсом и продолжены школой голландских физиков [34, 35, 177]. Весомый вклад в разработку термодинамики дисперсных систем был сделан советскими учеными П. А. Ребиндером [141, 143], В. К. Семенченко [165], А. И. Русановым [146] и др. Термодинамика процессов, протекающих в тонких жидких пленках, интенсивно разрабатывалась Б. В. Дерягиным [37—39], а термодинамика «малых объектов», в которых объем поверхностного слоя соизмерим с объемами соприкасающихся фаз,—Л. М. Щербаковым [200, 201, 204]. Течение вязких жидкостей описывается термодинамикой необратимых процессов. Основные постулаты этой науки были сформулированы Онзагером и развиты в работах И. Пригожина [140]. В Советском Союзе различные аспекты термодинамики необратимых процессов разрабатывались А. В. Лыковым [113, 115]. Таким образом, в зависимости от целей и объекта термодинамических исследований может быть выбран наиболее рациональный из разработанных методов.

Прежде чем приступить к исследованиям термодинамики процесса миграции жидкой фазы в композиционных телах, целесообразно остановиться на основных положениях этой области науки и, опираясь на них, обосновать выбор метода. При этом необходимо принимать во внимание наиболее характерные физические и термодинамические свойства фаз, входящих в изучаемую систему. Например, в композиционных телах удельная поверхность фаз составляет $(2 \div 6) \cdot 10^6$ м^2/м^3, поэтому изменение поверхностных энергий фаз вносит заметный вклад в изменение общей энергии системы. Использование таких особенностей композиционных тел позволяет найти корректные решения поставленных термодинамических задач.

Термодинамика является эмпирической областью, опирающейся на достоверно установленные опытные данные. Она решает вопросы энергетического баланса, самопроизвольного протекания процессов, определяет условия равновесия. В ее основу положен закон сохранения энергии, который называют первым законом термодинамики, а также постулат о том, что внутренняя энергия замкнутой системы стремится к минимуму, а энтропия— к максимуму (второй закон термодинамики). Третий закон термодинамики гласит, что при температуре $T = 0$ энтропия тела равна нулю.

Чтобы провести термодинамическое исследование необходимо мысленно или реально выделить систему, представляющую совокупность тел. От внешней среды система ограничена

оболочкой, которой можно придавать различные свойства. Оболочка может быть адиабатической (теплоизоляционной), жесткой, непроницаемой для компонентов. В этих условиях система не может обмениваться с внешней средой теплом и массой, ее объем остается постоянным. Такая система называется изолированной. Если оболочка адиабатическая и эластичная, то при изменении объема система выполняет дополнительную работу против внешнего давления. Оболочке можно придавать и другие свойства — теплопроводность и жесткость или теплопроводность и эластичность. Теплопроводная оболочка позволяет обмениваться энергией с внешней средой. В целом оболочка определяет граничные условия существования системы и ее взаимодействие с внешней средой. Состояние системы характеризуется определенными параметрами: температурой T, объемом V, давлением P, массой m и др. В зависимости от граничных условий и выбора параметров система описывается определенной функцией состояния. Выбрав в качестве независимых параметров энтропию ϑ, объем V и массу m, для изолированной системы получаем функцию состояния $U(\vartheta, V, m)$. Если выбрать независимыми параметрами энтропию, давление и массу, то для граничных условий, определяемых эластичной адиабатической оболочкой при постоянном давлении на границе получаем функцию состояния $H(\vartheta, P, m)$. Для теплопроводящих оболочек при постоянной температуре на границе функциями состояния системы являются $\mathcal{F}(T, V, m)$, $G(T, P, m)$. В условиях, когда система обменивается массой с внешней средой, применяют термодинамический потенциал $\Psi(T, V, \mu)$, введенный Херрингом. Термодинамический потенциал является функцией температуры, объема и химического потенциала.

Зависимость указанных функций от параметров состояния приведена ниже [146]:

$$U = T\vartheta - PV + \sum_i \mu_i m_i;$$

$$H = T\vartheta + \sum_i \mu_i m_i;$$

$$\mathcal{F} = -PV + \sum_i \mu_i m_i;$$

$$G = \sum_i \mu_i m_i;$$

$$\Psi = -PV.$$

Все термодинамические функции могут быть выражены одна посредством другой

$$G = U - T\vartheta + PV = \mathcal{F} + PV = H - T\vartheta = \Psi + PV + \sum_i \mu_i m_i.$$

В дифференциальной форме функции состояния имеют вид

$$dU = T\,d\vartheta - P\,dV + \sum_i \mu_i\,dm_i;$$

$$dH = T\,d\vartheta + V\,dP + \sum_i \mu_i\,dm_i;$$

$$d\mathcal{F} = -\vartheta\,dT - P\,dV + \sum_i \mu_i\,dm_i;$$

$$dG = -\vartheta\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i\,dm_i;$$

$$d\Psi = -\vartheta\,dT - P\,dV - \sum_i m_i\,d\mu_i.$$

Функция состояния является полным дифференциалом независимых параметров и допускает линейное интегрирование. Величина линейного интеграла дифференциального выражения определяется только начальными и конечными координатами функции и не зависит от пути интегрирования. Следовательно, для описания перехода системы из начального в конечное состояние с помощью функции состояния достаточно знать значения независимых параметров в этих состояниях системы. Величина изменения функции состояния также не зависит от пути перехода системы в конечное состояние. Для линейного дифференциального выражения справедливы соотношения взаимности. Используя это свойство, можно определить независимые параметры системы из функции состояния, в частности

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_{V,\,m}; \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\vartheta,\,m}; \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{\vartheta,\,V}.$$

Принимая во внимание, что при частном дифференцировании по некоторому параметру, остальные параметры должны быть постоянными, можно записать в упрощенном виде выражения для параметров ϑ, P, μ, V, m:

$$\vartheta = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}; \quad P = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V}; \quad \mu = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m};$$

$$\vartheta = -\frac{\partial G}{\partial T}; \quad V = \frac{\partial G}{\partial P};$$

$$\vartheta = -\frac{\partial \Psi}{\partial T}, \quad P = -\frac{\partial \Psi}{\partial V}, \quad m = -\frac{\partial \Psi}{\partial \mu}.$$

Из изложенного следует, что функция состояния обладает свойствами потенциала, поэтому указанные функции называют также термодинамическими потенциалами. Отметим еще

раз, что функция состояния может быть потенциалом в том случае, если независимые параметры выбраны с учетом граничных условий системы.

В условиях равновесия системы термодинамические потенциалы принимают минимальные значения. Граничным условиям $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $m = \text{const}$ соответствует $\mathcal{F}_{\min}$, а при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$, $m = \text{const}$ имеем $G_{\min}$. Если $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $\mu_i = \text{const}$, то в состоянии равновесия системы минимальное значение приобретает термодинамический потенциал — $\Psi_{\min}$.

Чтобы определить, соответствует ли функция минимальному значению, применяют известный в математике метод виртуальных перемещений, согласно которому вариация функции состояния исчезает при виртуальных изменениях независимых параметров, т. е. в условиях равновесия имеем $\delta\mathcal{F} = 0$; $\delta^2\mathcal{F} > 0$; $\delta G = 0$; $\delta^2\mathcal{F} > 0$; $\delta\Psi = 0$; $\delta^2\Psi > 0$. Для изолированной системы в соответствии со вторым законом термодинамики $\delta\vartheta = 0$; $\delta^2\vartheta < 0$. Метод виртуальных перемещений широко применяется для получения зависимостей между различными параметрами в условиях равновесия системы [165, 206]. Справедливо обратное утверждение: если для некоторого состояния значения какого-либо потенциала, например $\mathcal{F}_1 > \mathcal{F}_{\min}$, то система не находится в состоянии равновесия. В такой системе самопроизвольно протекают процессы, способствующие уменьшению значения потенциала. Следовательно, зная приращение термодинамического потенциала, можно определить в системе направление протекания процессов.

Рассмотренная феноменологическая термодинамика не оперирует параметром время, при этом допускается, что в состояние равновесия система может прийти за сколь угодно длительное время. Основным требованием является обратимость процессов. Если переход системы в конечное состояние осуществляется обратимо при постоянной температуре и неизменном объеме системы, то выполненная при этом работа $\mathcal{W}$ является максимальной и равной изменению изохорно-изотермического потенциала системы $\mathcal{W} = -\Delta\mathcal{F}$. В изобарно-изотермических условиях справедливо $-\Delta G = \mathcal{W} - P\Delta V$, где P — давление на границе системы, а ΔV — изменение объема системы. Произведение $P\Delta V$ определяет работу, выполненную системой против внешних сил. Для конденсированных несжимаемых тел $\Delta V = 0$, следовательно, $\mathcal{W} = -\Delta\mathcal{F} = -\Delta G$ [36]. При течении вязких жидкостей происходит рассеивание энергии, превращение механической энергии в тепловую, поэтому такие процессы не могут строго описываться

указанными выше термодинамическими функциями, так как эти процессы не являются обратимыми.

Степень рассеивания энергии в системе может быть учтена диссипативной функцией, которая для несжимаемой вязкой жидкости имеет вид

$$\Phi = \eta\,[\mathcal{E}_{11}^2 + \mathcal{E}_{22}^2 + \mathcal{E}_{23}^2 + 2\,(\mathcal{E}_{12}^2 + \mathcal{E}_{23}^2 + \mathcal{E}_{31}^2)],$$

где $\mathcal{E}_{ij}$ — компоненты тензора скоростей деформации.

При малых скоростях течения можно принять, что диссипативные силы являются линейной функцией скоростей. В этих условиях диссипативная энергия может быть охарактеризована диссипативной функцией. При оценке диссипативной энергии процесса миграции следует учесть, что вязкость жидких металлов составляет 0,1 Па · с, а скорость их движения в композиционном теле равна 10—1 мкм/с. Одновременно с течением жидкости в системе происходит замена контактной поверхности твердое тело — твердое тело межфазной твердое тело — жидкость. Для определения изменения энергии в процессе миграции расплава металла можно воспользоваться значением давления миграции [97] и изменением объема композиционного тела за единицу времени. Расчет показывает, что в процессе миграции жидких металлов величина диссипативной энергии ничтожно мала по сравнению с величиной изменения поверхностной энергии системы. В связи с этим значением диссипативной энергии можно пренебречь и для описания процесса миграции жидких металлов в композиционных телах воспользоваться аппаратом термодинамики обратимых процессов.

Спеченные композиционные тела представляют гетерофазные системы с высокоразвитыми межфазными поверхностями. Чтобы дать термодинамическое описание таких систем, необходимо учесть энергию межфазных поверхностей. Межфазная поверхность представляет собой неоднородный слой определенной толщины, расположенный между соприкасающимися фазами. В состоянии равновесия по объему каждой из фаз свойства одинаковы. При переходе от одной фазы к другой в поверхностном слое происходит изменение свойств каждой из соприкасающихся фаз. Подчеркивая специфику этого изменения, такой слой называют поверхностью разрыва. В термодинамике поверхностных явлений поверхностный слой рассматривают как самостоятельную фазу, имеющую объем, температуру, массы компонентов и т. п. Такой подход к поверхностному слою был предложен Вен-дер-Ваальсом и в дальнейшем развит голландскими физиками. В модели, предложенной Ван-дер-Ваальсом, возникают трудности при интерпрета-

ции давления поверхностного слоя. Давление по толщине слоя неоднородно и зависит от ориентации площадки, по нормали к которой оно определяется. Проблема усугубляется для сильно искривленных поверхностей. Тем не менее представления о поверхностном слое, имеющем реальные физические свойства, широко используются в исследованиях дисперсных систем, тонких жидких пленок и т. п.

При выводе фундаментальных уравнений состояния поверхностей разрыва Гиббс [26] ввел условную разделяющую поверхность, которая расположена внутри поверхностного слоя или очень близко к нему и геометрически его повторяет. На этой поверхности скачкообразно происходят все изменения свойств соприкасающихся фаз. Согласно Гиббсу поверхностный слой не имеет ни толщины, ни объема. В пределах поверхностного слоя разделяющая поверхность может быть расположена в известной степени произвольно. Метод Гиббса удобен при исследовании гетерофазных систем, в которых объемы соприкасающихся фаз больше объема поверхностного слоя. Метод Гиббса не применим при исследовании объектов, у которых объем поверхностного слоя соизмерим с объемом соприкасающихся фаз, например жидкостей вблизи критической температуры, тонких пленок.

В композиционных телах размер частиц и прослоек жидкой фазы составляет 1—10 мкм, а толщина поверхностных слоев не превышает 0,01 мкм [186], поэтому метод Гиббса может успешно применяться в исследованиях термодинамики поверхностных явлений таких систем. В дальнейшем при описании термодинамики процессов, протекающих в спеченных композиционных телах, будем применять метод Гиббса.

Рассмотрим поверхность разрыва двух соприкасающихся фаз. Пусть это будет жидкость и пар. В отличие от молекул, находящихся в объеме жидкости, молекулы поверхностного слоя находятся в неоднородном силовом поле. Равнодействующая сила таких молекул направлена по нормали к поверхности в объем жидкой фазы. Эта сила создает нормальное давление P_N. Одновременно молекулы взаимодействуют друг с другом в горизонтальной плоскости, создавая тангенциальное давление $P_т$ [165]. Если на поверхность жидкости поместить некоторый контур, то на него будут действовать тангенциальные силы. Чтобы контур находился в механическом равновесии, к нему в плоскости, касательной к поверхности раздела, необходимо приложить определенную силу. Уравновешивающая сила, отнесенная к единице длины контура, называется поверхностным натяжением. Таким образом, поверхностное натяжение — это вектор, направленный

по нормали к контуру и расположенный в плоскости, касательной к поверхности раздела. Иногда поверхностное натяжение представляют отношением энергии к единице поверхности. Если в размерности поверхностного натяжения (Н/м) числитель и знаменатель умножим на единицу длины, то получим указанное отношение (Дж/м^2). В данном случае речь идет о поверхностном натяжении σ как о работе изохорно-изотермического образования единицы поверхности. В таком представлении поверхностное натяжение является скалярной величиной. Чтобы внести ясность в оба толкования, в литературе первое из них называют напряжением, оставляя термин поверхностное натяжение для работы образования единицы поверхности. В жидкостях и твердых телах, нагретых до температур, близких к плавлению, обе эти величины совпадают по значению. При низких температурах в поверхностном слое твердых тел возникает упругое напряженное состояние, поэтому равнодействующая сила, приложенная к контуру на поверхности тела, не находится в плоскости, касательной к поверхности раздела. Следовательно, поверхностное напряжение и поверхностное натяжение численно не равны [122]. В этих условиях речь может идти о численном совпадении поверхностного натяжения и тангенциальной составляющей поверхностного напряжения.

Наряду с поверхностным натяжением σ Гиббс ввел понятие удельной свободной поверхностной энергии $\mathcal{F}_S$ и полной поверхностной энергии ψ. Эти величины связаны следующими зависимостями:

$$\mathcal{F}_S = \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i; \quad \psi = \mathcal{F}_S - T\frac{\partial \mathcal{F}_S}{\partial T}.$$

Член $T\frac{\partial \mathcal{F}_S}{\partial T}$ определяет скрытую теплоту образования единицы поверхности.

В термодинамике поверхностный слой рассматривается как самостоятельная фаза, поэтому для системы, содержащей соприкасающиеся фазы 1 и 2, а также поверхность разрыва S справедливы выражения

$$U = U_1 + U_2 + U_S = U_V + U_S;$$
$$H = H_1 + H_2 + H_S = H_V + H_S;$$
$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + \mathcal{F}_S = \mathcal{F}_V + \mathcal{F}_S;$$
$$G = G_1 + G_2 + G_S = G_V + G_S;$$
$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_S = \Psi_V + \Psi_S;$$
$$\vartheta = \vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_S = \vartheta_V + \vartheta_S.$$

В дифференциальной форме функции состояния системы с поверхностью разрыва имеют вид

$$dU = T\,d\vartheta - P\,dV + \sigma\,dS + \sum_i \mu_i\,dm_i;$$

$$dH = T\,d\vartheta + V\,dP - S\,d\sigma + \sum_i \mu_i\,dm_i;$$

$$d\mathcal{F} = -\vartheta\,dT - P\,dV + \sigma\,dS + \sum_i \mu_i\,dm_i;$$

$$dG = -\vartheta\,dT + V\,dP - S\,d\sigma + \sum_i \mu_i\,dm_i;$$

$$d\Psi = -\vartheta\,dT - P\,dV + \sigma\,dS - \sum_i m_i\,d\mu_i.$$

Приведенные функции состояния справедливы для системы с безграничными фазами и плоскими поверхностями разрыва. Спеченные композиционные тела представляют системы с ограниченными фазами, влияние которых необходимо учитывать в термодинамических исследованиях. На это впервые указал Гиббс [26], рассматривая работу образования новой фазы в гомогенной жидкости

$$\mathcal{W} = \frac{1}{3}\sigma S = \frac{1}{2}(p_r - p_c)\,v',$$

где v' — объем шара; p_r — давление внутри шара; p_c — давление среды.

Выигрыш работы при образовании новой фазы обусловлен различным давлением в шаре и окружающей среде. Для ограниченных фаз указанное положение было распространено на процессы перехода тела из одной среды в другую, смачивания, адсорбции, коалесценции и т. п. [27, 28, 147]. Различие давлений в ограниченных фазах и окружающей среде создается замкнутой поверхностью разрыва и зависит от величины поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение может измениться в результате перехода тела из одной среды в другую, адсорбции поверхностно-активных компонентов, коалесценции, смачивания, диспергирования и т. п. В процессе миграции расплава металла также происходит изменение поверхностной энергии частиц, вызванное заменой контактной поверхности твердое тело — твердое тело межфазной поверхностью твердое тело — жидкость. При этом изменение поверхностной энергии аналогично изменению ее в результате перенесения тела из одной среды в другую. Этот процесс, исходя из работы [28], рассмотрим на примере перехода сферической частицы из газообразной фазы в жидкую. Процесс осуществим при постоянном объеме и энтропии системы. Выбран-

ным условиям соответствует изохорно-изоэнтропийный потенциал системы

$$U' = T'\vartheta' - P_{ж}'V_{ж}' - P_{г}'V_{г}' - P_{т}'V_{т}' + \sigma_{жг}'S_{жг}' + \sigma_{тг}'S_{тг}' + \sum_i \mu_i' m_i',$$

где индексы «тг», «жг» указывают принадлежность обозначенных величин к соответствующим поверхностям разрыва; штрих обозначает начальное состояние системы.

В начальном состоянии системы справедливы соотношения $V_{г}' + V_{ж}' + V_{т}' = V$, $V_{т}' = \frac{1}{3} S_{т}'r'$. Газообразную и жидкую фазы можно принять безграничными, поэтому $P_{г} = P_{ж}$, давление частицы определяется выражением $P_{т}' = P_{г}' + 2\sigma_{тг}'/r'$. С учетом этих соотношений получаем

$$U' = T'\vartheta - P_{г}'V + \sigma_{жг}'S_{жг} + \frac{1}{3}\sigma_{тг}S_{тг} + \sum_i \mu_i' m_i'.$$

В конечном состоянии системы $P_{г}'' = P_{ж}''$; $P_{т}'' = P_{ж}'' + 2\sigma_{тж}''/r''$; $V_{т}'' + V_{ж}'' + V_{г}'' = V$; $V_{т}'' = \frac{1}{3} S_{тж}''r$. Принимая во внимание эти зависимости, находим

$$U'' = T''\vartheta - P_{г}''V + \sigma_{жг}''S_{жг}'' + \frac{1}{3}\sigma_{тж}S_{тж} + \sum_i \mu_i'' m_i''.$$

Примем, что при погружении в жидкость изменение площади частицы пренебрежимо мало $S_{тг} = S_{тж}$. Если в процессе погружения сферической частицы не изменяется концентрация компонентов в жидкой и газообразной фазах, то $\sigma_{жг}' = \sigma_{жг}''$ и, положив $S_{жг}' = S_{жг}''$, запишем изменение изохорно-изоэнтропийного потенциала в виде

$$\Delta U = \vartheta\,\Delta T - (P_{г}'' - P_{г}')\,V + \frac{1}{3}(\sigma_{тж} - \sigma_{тг})\,S_{тг} + \sum_i m_i\,\Delta\mu_i.$$

Изменение остальных термодинамических потенциалов определяется зависимостями

$$\Delta H = \vartheta\,\Delta T + \frac{1}{3}(\sigma_{тж} - \sigma_{тг})\,S_{тг} + \sum_i m_i\,\Delta\mu_i;$$

$$\Delta\mathcal{F} = -(P_{г}'' - P_{г}')\,V + \frac{1}{3}(\sigma_{тж} - \sigma_{тг})\,S_{тг} + \sum_i m_i\,\Delta\mu_i;$$

$$\Delta G = \frac{1}{3}(\sigma_{тж} - \sigma_{тг})\,S_{тг} + \sum_i m_i\,\Delta\mu_i.$$

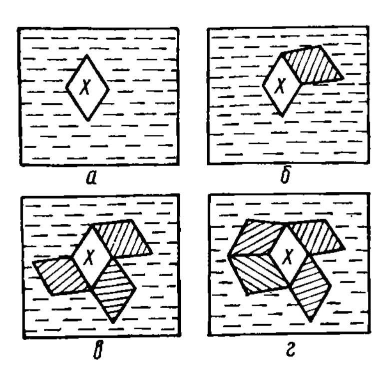


Рис. 41. Схема ковсолидации частиц в дисперсной системе твердое тело — жидкость.

Из полученных выражений следует, что влияние поверхностей разрыва на изменение энергии системы существенно.

Замкнутые поверхности разрыва влияют и на равновесие дисперсных систем. Л. М. Щербаков [203] вывел следующее условие равновесия монодисперсной однокомпонентной системы:

$$\mu_r = \mu_c; \quad P_r = P_c + \frac{2}{3}\sigma\frac{s}{v}.$$

Полученное условие справедливо для любых конденсированных фаз, в том числе и для кристаллов. Из приведенных выражений следует, что давление кристалла зависит от величины усредненного поверхностного натяжения σ и его дисперсности. Какое-либо изменение поверхностного натяжения вызывает соответствующее изменение давления кристалла.

Для вывода подобной зависимости применительно к многокомпонентной системе воспользуемся выражениями работы образования кристалла, которые, как показал В. К. Семенченко [165], справедливы по отношению к любой системе. Работа образования поверхности кристалла $\mathcal{W}_s = \sum_i s_i\sigma_i$, где i — число граней. Величина $\mathcal{W}_s$ связана с константой Вульфа зависимостью $W = \frac{2}{3}\frac{\mathcal{W}_s}{v}$. Принимая во внимание, что константа Вульфа $W = \frac{2\sigma_i}{l_i} = P_r - P_c$, получаем

$$P_r = P_c + \frac{2}{3}\frac{\sum s_i\sigma_i}{v}.$$

Введем усредненное поверхностное натяжение кристалла согласно зависимости $\bar{\sigma} = \sum s_i\sigma_i / \sum s_i$ [202]. Тогда

$$P_r = P_c + \frac{2}{3}\bar{\sigma}\frac{s}{v}. \qquad (3.1)$$

Используя полученное выражение, рассмотрим, как изменится давление кристалла X, помещенного в жидкость, если в нём постепенно изменять натяжение граней.

Для исходного состояния (рис. 41, *а*) имеем

$$P^{а}_{X} = P_{ж} + \frac{2}{3}\,\frac{s^{а}}{v}\,\bar{\sigma}_{тж}.$$

Если к граням кристалла присоединять такие же кристаллы, но другими гранями (рис. 41, *б—г*), то произойдет изменение поверхностного натяжения граней кристалла X соответственно изменится его равновесная форма. После присоединения ко всем граням кристалла других частичек (рис. 41, *г*) получим

$$P^{г} = P_{ж} + \frac{2}{3}\,\frac{s^{г}}{v}\,\bar{\sigma}_{тт}.$$

Если кристалл X перевести в обратном порядке из состояния $P^{г}_{X}$ в состояние $P^{а}_{X}$, то можно получить

$$\Delta P_{X} = P^{а} - P^{г} = \frac{2}{3}\,\frac{1}{v}\,(s^{а}\bar{\sigma}_{тж} - s^{г}\bar{\sigma}_{тт}).$$

Введя зависимость $s^{а} = g s^{г}$, где коэффициент g учитывает изменение геометрической формы кристалла X, получим

$$\Delta P_{X} = \frac{2}{3}\,\frac{s_{тт}}{v}\,(g\sigma_{тж} - \sigma_{тт}). \qquad (3.2)$$

Площадь поверхности $s_{тт}$ равнозначна $s^{г}$.

В сущности, полученное выражение определяет изменение давления в частице X при проникновении жидкой фазы по контактным границам, т. е. замену поверхностного натяжения $\sigma_{тт}$ натяжением $\sigma_{тж}$.

2. Термодинамика миграции расплавов металлов в двухфазных композиционных материалах

Спеченные композиционные тела, состоящие из тугоплавких частиц и связующего металла, нагретые выше температур, определяемых линией солидус, и ниже температур, определяемых линией ликвидус, представляют грубодисперсные структурированные системы твердое тело — жидкость. Термодинамические исследования проведены на модели такой системы.

Рассмотрим систему (рис. 42), которая в начальном состоянии имеет область *I*, заполненную жидкой фазой, и область *II*, состоящую исключительно из *n* равновеликих частиц твердой фазы. Области *I* и *II* разделены диафрагмой *III*, про-

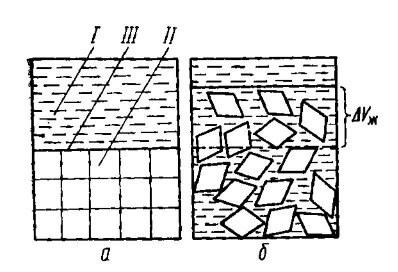


Рис. 42. Схема распределения жидкой фазы в дисперсной системе твердое тело — жидкость:

а — начальное состояние; *б* — конечное.

ницаемой для жидкой фазы. В конечном состоянии жидкость проникла через диафрагму в область *II* и полностью разделила частички.

Принимаем, что система состоит из независимых компонентов, объем частичек (но не их геометрическую форму) считаем постоянным. Рассмотрим переход системы из начального состояния в конечное в изохорно-изоэнтропийных условиях. Изохорно-изоэнтропийный потенциал системы в начальном (один штрих) и конечном (два штриха) состояниях соответственно можно записать в виде

$$U' = T'\vartheta - P'_ж V'_ж - P'_т V'_т + \sigma'_{тт} S'_{тт} + \sum_i \mu'_i m_i;$$

$$U'' = T''\vartheta - P''_ж V''_ж - P''_т V''_т + \sigma''_{тж} S''_{тж} + \sum_i \mu''_i m_i.$$

В соответствии с зависимостями (3.1) и (3.2) произведение $P'_т V'_т$ можно преобразовать следующим образом:

$$P'_т V'_т = n v'_т P' = n v'_т \left(P'_ж + \frac{2}{3} \sigma_{тт} \frac{s'_{тт}}{v'_т} \right) = P'_ж V'_т + \frac{2}{3} \sigma_{тт} S'_{тт},$$

где $S'_{тт} = n \frac{s'_{тт}}{2}$; $s'_{тт}$ — площадь одного кристалла; $P''_т V''_т = P''_ж V''_т + \frac{2}{3} \sigma_{тж} S''_{тж}$.

В соответствии с условиями протекания процесса имеем $V_ж + V_т = V = \text{const}$. При разделении частиц жидкостью происходит изменение их геометрической формы, поэтому $S''_{тж} = 2gS'_{тт}$. Кроме того, на систему накладываем дополнительное ограничение $\mu_i^т = \mu_i^ж = \mu_i^{тж} = \mu_i^{тт}$, свидетельствующее о том, что в ней не протекают процессы диффузии, растворения и другие, связанные с изменением химического потенциала компонентов. Это ограничение не противоречит условиям миграции расплавов металлов в композиционных телах, так как процесс миграции рассматривается в «чистом» виде с исключением диффузии. С учетом указанных ограничений и дополнительных связей между

параметрами, изменение потенциала для рассматриваемого процесса запишется в виде

$$\Delta U = U'' - U' = \vartheta \Delta T - (P''_ж - P'_ж) V + \frac{1}{3} (2g\sigma_{тж} - \sigma_{тт}) \Delta S_{тт}. \quad (3.3)$$

Таким же путем для остальных термодинамических потенциалов находим

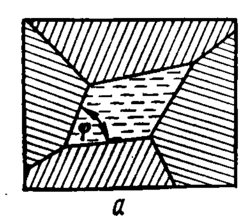
$$\Delta H = \vartheta \Delta T + \frac{1}{3} (2g\sigma_{тж} - \sigma_{тт}) \Delta S_{тт}; \quad (3.3а)$$

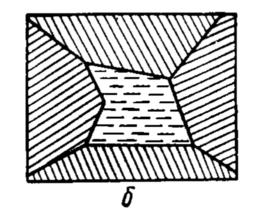
$$\Delta \mathcal{F} = -(P''_ж - P'_ж) V + \frac{1}{3} (2g\sigma_{тж} - \sigma_{тт}) \Delta S_{тт}; \quad (3.3б)$$

$$\Delta G = \frac{1}{3} (2g\sigma_{тж} - \sigma_{тт}) \Delta S_{тт}. \quad (3.3в)$$

Изменения термодинамических потенциалов (3.3) — (3.3в) выведены для предельных состояний системы — отсутствие жидкости в области *II* и полное разделение частиц в конечном состоянии. Выражения (3.3) — (3.3в) справедливы также для всех промежуточных состояний, когда происходит частичная замена поверхности $S_{тт}$ поверхностью $S_{тж}$. В изобарно-изотермических условиях самопроизвольное поглощение расплавов металлов протекает в том случае, если $\sigma_{тт} > 2g\sigma_{тж}$. Это выражение охватывает область существования межфазных поверхностных энергий за пределами, ограниченными значениями двугранного угла φ. Из полученного неравенства следует, что самопроизвольно поглощают расплавы металлов композиционные тела, у которых контактная поверхность $S_{тт}$ неустойчива и в неограниченном объеме жидкой фазы исчезает. В таких системах равновесные двугранные углы не существуют. Если в системе образовались равновесные двугранные углы, то миграция жидкой фазы протекать не может, так как в указанном состоянии система обладает минимальными значениями термодинамических потенциалов и замена поверхности $S_{тт}$ поверхностью $S_{тж}$ привела бы к увеличению энергии системы.

В композиционных телах величина изменения контактной поверхности зависит от размера тугоплавких частиц и количества жидкой фазы. Для определения вида зависимости $\Delta S_{тт} = f(u, r)$ рассмотрим систему в некотором состоянии, когда в области *II* имеется n равновеликих частиц и объем $V_ж$ жидкой фазы, при этом частицы контактируют друг с другом и с жидкостью. В местах контакта нескольких частиц образуются полости, заполненные жидко-





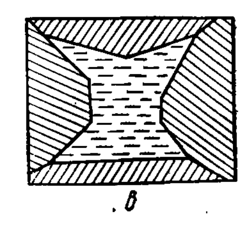


Рис. 43. Схема изменения геометрической формы полостей в процессе миграции жидкой фазы:
а — полости первого типа; *б*, *в* — полости второго типа.

стью. Рассматриваемое состояние системы получено из исходного (см. рис. 42) путем введения в область *II* жидкости в объеме $V_ж$. В результате проникновения жидкости в область *II* образовалась межфазная поверхность твердое тело — жидкость, уменьшилась площадь контактной поверхности $S_{тт}$, изменилась геометрическая форма частиц. Причиной перечисленных изменений в области *II* явилось возникновение полостей, заполненных жидкой фазой. Проанализируем некоторые особенности образования этих полостей.

Разделим условно систему на число полостей $n_п$ таким образом, чтобы в каждой из них были заключены равные объемы жидкости $v_ж$. Число полученных полостей $n_п$ и число n частиц в системе связаны простой зависимостью $n_п = k_п n$, где $k_п$ — коэффициент. Каждая из полостей содержит объем жидкости $v_ж = V_ж/n_п$.

В процессе проникновения жидкой фазы в области *II* образуется большое количество различных геометрических форм полостей, конфигурация которых определяется числом частиц, окружающих полости, и величиной образовавшихся двугранных углов. Все многообразие геометрических конфигураций полостей можно разделить на два типа: первый — полости, ограниченные только гранями окружающих частиц (рис. 43, *а*), второй — полости, ограниченные объемными участками частиц (рис. 43, *б*, *в*). Между полостями первого и второго типов существует качественное различие в том, что при увеличении содержания жидкой фазы полости первого типа сохраняют геометрическое подобие формы, а в полостях второго типа геометрическое подобие нарушается. В начале проникновения жидкой фазы образуются преимущественно полости первого типа, так как размер полостей значительно меньше размера частиц. По мере увеличения объема жидкости и размеров полостей появляются полости второго типа. Определим характер изменения поверхности полости при увеличе-

нии в ней объема жидкости. Объем $v_ж$ и поверхность $s_{тж}$ полости, заполненной жидкой фазой, определяются выражениями

$$v_ж = k_v a^3; \quad s_{тж} = k_s a^2, \tag{3.4}$$

где k_v и k_s — коэффициенты, учитывающие геометрическую форму полости.

При введении в полость жидкости $\Delta v_ж$ ее объем и площадь поверхности изменяются следующим образом:

$$\Delta v_ж = 3k_v a^2 \Delta a + a^3 \Delta k_v; \tag{3.5}$$

$$\Delta s_{тж} = 2k_s a \Delta a + a^2 \Delta k_s. \tag{3.6}$$

Выражение (3.6) является общим для определения изменения величины $\Delta S_{тж}$ полостей как первого, так и второго типа. Первый член $2k_s a \Delta a$ определяет изменение площади поверхности при сохранении подобия геометрической формы полости ($k_s = \text{const}$), а второй член $a^2 \Delta k_s$ учитывает изменение геометрической формы полости, при этом величина Δk_s является некоторой функцией размера полости и может быть записана, например, в виде зависимости $\Delta k_s = \Phi(a) \frac{\Delta a}{a}$. Принимая во внимание изложенное, выражение (3.6) можно представить в виде

$$\Delta s_{тж} = 2k_s a \Delta a + a\Phi(a) \Delta a. \tag{3.7}$$

Из формулы (3.5) следует, что $\Delta a = \frac{\Delta v_ж - a^3 \Delta k_v}{3k_v a^2}$. Подставив это уравнение в (3.7) и умножив обе части полученного выражения на число полостей $n_п$, получим зависимость, описывающую изменение площади межфазной поверхности во всей системе

$$\Delta S_{тж} = \left[\frac{2}{3} \frac{k_s}{k_v} \frac{1}{a} + \frac{1}{3k_v} \Phi_1(a)\right] \Delta V_ж. \tag{3.8}$$

Здесь функция $\Phi_1(a)$ учитывает все величины, связанные с изменением геометрии полости.

Из (3.4) находим $a = \sqrt[3]{v_ж/k_v}$, а так как $v_ж = V_ж/n_п$ и $n_п = k_п n$, то $a = \sqrt[3]{V_ж/nk_п k_v}$. В то же время справедливо равенство $n = V_т/v_т = V_т/k_1 r^3$ (k_1 — коэффициент формы объема твердых частиц). С учетом последнего выражения получаем

$$a = r \sqrt[3]{\frac{V_ж}{V_т} \frac{k_1}{k_v k_п}}.$$

Полученное выражение преобразуем следующим образом:

$$a = r\sqrt[3]{\frac{V_{ж}/V}{V_{т}/V}\,\frac{k_1}{k_v k_{п}}} = r\sqrt[3]{\frac{u}{1-u}\,\frac{k_1}{k_v k_{п}}}.$$

После подстановки этого выражения в (3.8) и замены $\Delta S_{тж}$ на $\Delta S_{тт}$ находим

$$\Delta S_{тт} = \left[K_1 \frac{1}{r}\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} + f(u)\right]\Delta V_{ж}, \qquad (3.9)$$

где $K_1 = \frac{k_s}{3gk_v}\left(\frac{k_v k_{п}}{k_1}\right)^{1/3}$; $f(u)$ — функция, учитывающая изменение геометрической формы полостей в зависимости от количества жидкой фазы.

В дальнейшем функцию $f(u)$ будем именовать геометрическим фактором. Определим некоторые особенности этой функции. На первом этапе процесса проникновения жидкой фазы в область *II* (см. рис. 42) образуются полости первого типа, поэтому $f(u) = 0$, т. е. при $u \to 0$ $f(u) \to 0$. С увеличением количества жидкой фазы в области *II* появляются полости второго типа, число которых возрастает по мере увеличения содержания жидкой фазы, при этом значения геометрического фактора также увеличиваются. При некотором количестве жидкой фазы (u_e) в области *II* исчезает поверхность $S_{тт}$, следовательно, при $u = u_e$ $\Delta S_{тт} = 0$, тогда из (3.9) находим, что этому условно соответствует значение геометрического фактора

$$f(u_e) = -K_1 \frac{1}{r}\left(\frac{1-u_e}{u_e}\right)^{1/3}.$$

Таким образом, при изменении количества жидкости от $u = 0$ до $u = u_e$ геометрический фактор $f(u)$ принимает соответственно значения $f(u)_{u=0} = 0$; $f(u)_{u=u_e} = -K_1 \frac{1}{r}\left(\frac{1-u_e}{u_e}\right)^{1/3}$.

Анализ процесса образования полостей позволяет сделать заключение, что функция $f(u)$ в рассматриваемом интервале непрерывна и $f(u) < 0$. Определение геометрического фактора в явном виде связано с большими трудностями, так как необходимо знать величины неравновесных двугранных углов в полости, форму частиц в композиции, характер их

расположения и ряд других величин. Геометрический фактор целесообразно выразить через некоторую функцию от количества жидкой фазы, при этом должны сохраняться особенности изменения функции $f(u)$ от количества жидкости в композиции. Этим требованиям удовлетворяет функция

$$f^*(u) = -K_1 \frac{1}{r} \left(\frac{1}{u_e}\right)^{\gamma} \left(\frac{1-u_e}{u_e}\right)^{1/3} u^{\gamma}, \tag{3.10}$$

где γ — показатель степени.

Действительно, при $u \to 0$ $f^*(u) \to 0$, а при $u \to u_e$ $f^*(u) \to -K_1 \frac{1}{r} \left(\frac{1-u_e}{u_e}\right)^{1/3}$. Кроме того, путем подбора степени γ можно добиться сколь угодно малой разности между истинным значением геометрического фактора $f(u)$ и выбранной функцией $f^*(u)$, что позволяет достичь необходимой точности в определении величины $\Delta S_{тт}$.

Определение истинного значения размера тугоплавких частиц в композиционных материалах связано с некоторыми трудностями. В настоящее время наиболее совершенно разработана методика определения удельной поверхности частиц S_V, которая может быть однозначно связана с их размером $S_V = k_2/r$ (k_2 — коэффициент формы площади частиц). С учетом этой зависимости, а также выражения (3.10) получаем

$$\Delta S_{тт} = K_2 S_V \left[\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - Au^{\gamma}\right] \Delta V_ж, \tag{3.11}$$

где $K_2 = K_1/k_2$; $A = \left(\frac{1}{u_e}\right)^{\gamma} \left(\frac{1-u_e}{u_e}\right)^{1/3}$.

Подставив зависимость $\Delta S_{тт} = f(u, S_V)$ в (3.3в), находим

$$\Delta G = bS_V \left[\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - f(u)\right] \Delta V_ж, \tag{3.12}$$

где $b = \frac{1}{3} K_2 (2g\sigma_{тж} - \sigma_{тт})$.

Разделим левую и правую части полученного выражения на объем системы, т. е. определим изменение изобарно-изотермического потенциала в единице системы, и, перейдя к пределу по содержанию жидкой фазы, получим

$$dG = bS_V \left[\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - f(u)\right] du. \tag{3.13}$$

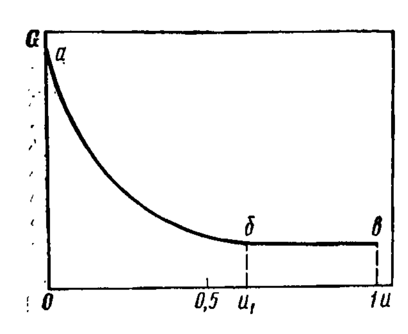


Рис. 44. Зависимость изобарно-изотермического потенциала структурированной системы от содержания жидкой фазы.

Проинтегрировав выражение (3.13), найдем зависимость $G = \Phi(u)$. Интегрирование необходимо проводить в пределах от $u = 0$ до $u = u_e$. Графическая интерпретация зависимости $G = \Phi(u)$ представлеиа на рис. 44. Участок кривой *а — б* описывает изменение изобарно-изотермического потенциала системы, связанное с уменьшением контактной поверхности $S_{тт}$. В точке *б* все частицы разделены жидкостью, контактная поверхность исчезла и последующее увеличение жидкой фазы не вызывает изменение термодинамического потенциала системы, что отражает горизонтальный участок *б—в*. Итак, для неограниченных фаз изобарно-изотермический потенциал является функцией давления и температуры $G = \Phi(P, T)$. Если на систему наложить ограничение в виде существования дисперсных фаз, то появится еще один параметр — удельная поверхность дисперсных частиц, от которого зависит величина термодинамического потенциала системы. На эту особенность применительно к дисперсным системам указал Г. Р. Кройт [88]. Введя новое ограничение на дисперсную систему — существование контактной поверхности твердое тело — твердое тело, получили еще один параметр, влияющий на термодинамический потенциал системы.

Это положение является одним из основных в термодинамике миграции жидкой фазы в спеченных композиционных телах. Зная зависимость для одного из термодинамических потенциалов, можно через нее выразить все остальные.

При переходе жидкости $\Delta V_ж$ из области *I* в область *II* (см. рис. 42) на перемещение диафрагмы затрачивается работа

$$\mathcal{W} = (p_{II} - p_I)\,\Delta V_ж, \qquad (3.14)$$

где p_I и p_{II} — давление в области *I* и *II* соответственно.

В связи с тем что жидкие металлы имеют низкую вязкость, диссипативной энергией можно пренебречь и принять $\mathcal{W} = -\Delta\mathcal{F}$. Изменение изохорио-изотермического потенциала системы описывается выражением (3.3б). В этом выражении для безграничного количества жидкой фазы и при отсут-

ствии растворимости твердой фазы можно принять $P'_ж = P''_ж$, поэтому с учетом (3.11) выражение (3.3б) примет вид

$$\Delta\mathcal{F} = bS_V\left[\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - f(u)\right]\Delta V_ж. \qquad (3.15)$$

В выражение $\mathcal{W} = -\Delta\mathcal{F}$ подставим зависимости (3.14) и (3.15), и после упрощения получим

$$\Pi = BS_V\left[\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - f(u)\right], \qquad (3.16)$$

где $\Pi = p_{II} - p_I$; $B = \frac{1}{3}K_2(\sigma_{тт} - 2g\sigma_{тж})$.

Если область применения выражения (3.16) ограничить системами, для которых геометрический фактор $f(u) \approx 0$, то можно получить упрощенный вид зависимости

$$\Pi = BS_V\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3}. \qquad (3.17)$$

Выражения (3.16) и (3.17) в явном виде раскрывают зависимость давления миграции П от удельной поверхности частиц и содержания жидкой фазы в системе.

Рассмотрим условие равновесия жидкой фазы в дисперсной системе с позиций существования давления миграции. Пусть в системе (рис. 45) имеем области *1* и *2*, которые различаются содержанием жидкой фазы и размером тугоплавких частиц. Предположим, что жидкая фаза мигрирует из области *1* в *2*, в результате чего система переходит из начального состояния (рис. 45, *а*) в конечное (рис. 45, *в*). Переход системы в конечное состояние осуществляется в два этапа. Сначала из области *1* выделим некоторый объем жидкости $\Delta V_ж$, переведя систему в промежуточное состояние (рис. 45, *б*), а затем этот объем жидкости распределим в области *2*. Изменение изобарно-изотермического потенциала системы ΔG выразится суммой изменений величин ΔG_1 и ΔG_2 на каждом этапе. При выделении жидкости из области *1* происходит увеличение термодинамического потенциала $\Delta G_1 > 0$, а на втором этапе — его уменьшение $\Delta G_2 < 0$. Суммарное изменение энергии системы выразится зависимостью $\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2$.

Миграция жидкой фазы в системе происходит самопроизвольно, если $\Delta G < 0$, т. е.

$$\Delta G_1 < \Delta G_2. \qquad (3.18)$$

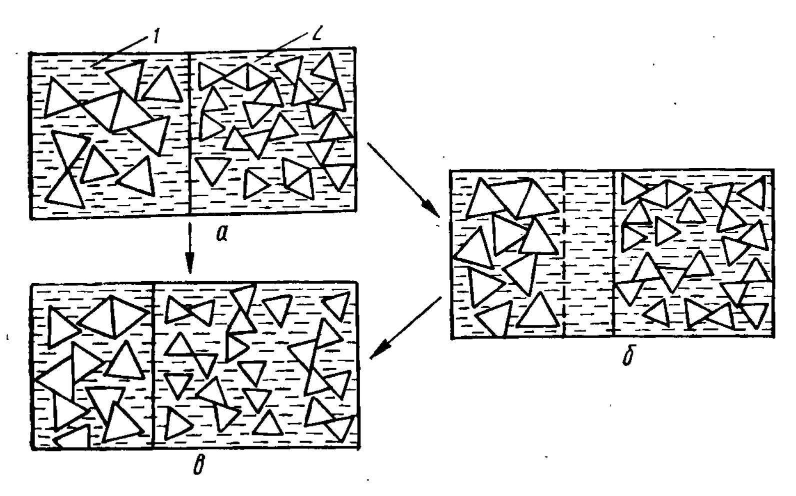


Рис. 45. Схема миграции жидкой фазы в контактирующих образцах.

Изменение величин ΔG_1 и ΔG_2 описывается выражением (3.12). После подстановки зависимости (3.12) в (3.18), учитывая, что в рассматриваемых областях $\Delta V_ж^{(1)} = \Delta V_ж^{(2)}$, получаем условие миграции жидкости из области 1 в 2 в виде

$$b^{(1)} S_V^{(1)} \left[\left(\frac{1-u_1}{u_1}\right)^{1/3} - f(u_1)\right] < b^{(2)} S_V^{(2)} \left[\left(\frac{1-u_2}{u_2}\right)^{1/3} - f(u_2)\right]. \quad (3.19)$$

В процессе миграции жидкой фазы величина ΔG_1 возрастает, а ΔG_2 уменьшается и в итоге в системе наступает их равенство. При достижении такого равновесия процесс миграции жидкой фазы прекращается, так как $\Delta G = 0$. Равновесие может быть выражено равенством

$$b^{(1)} S_V^{(1)} \left[\left(\frac{1-u_1}{u_1}\right)^{1/3} - f(u_1)\right] = b^{(2)} S_V^{(2)} \left[\left(\frac{1-u_2}{u_2}\right)^{1/3} - f(u_2)\right]. \quad (3.20)$$

Выражение (3.20) является условием равновесия жидкой фазы в системе. Если система состоит из одинаковых по составу тугоплавких частиц и поверхностные натяжения в различных объемах системы равны, то $b^1 = b^2$. Тогда для систем, имеющих только полости первого типа, получаем условие равновесия жидкой фазы в виде

$$S_V^{(1)} \left(\frac{1-u_1}{u_1}\right)^{1/3} = S_V^{(2)} \left(\frac{1-u_2}{u_2}\right)^{1/3}.$$

Сопоставив выражения (3.19) и (3.20) с (3.16) и приняв во внимание, что $B = -b$, условие миграции и условие равновесия жидкой фазы в системе можно записать как $П_1 < П_2$ и $П_1 = П_2$. Для нескольких областей системы условие равновесия жидкой фазы описывается равенствами $П_1 = П_2 = П_3 = ... = П_n$.

Из неравенства (3.19) и условия (3.20) следует, что жидкость мигрирует в объемы с большим значением давления миграции П. В результате перераспределения жидкости давление миграции $П_1$ увеличивается, а давление миграции $П_2$ уменьшается, процесс протекает до наступления механического равновесия жидкой фазы в системе. Одной из особенностей процесса миграции жидкой фазы является то, что направление потока жидкости совпадает с единичным вектором градиента давления миграции П.

3. Равновесие расплавов металлов в плоских капиллярах, образованных композиционными телами

При высоких температурах поверхность спеченного композиционного тела состоит из чередующихся участков твердой и жидкой фаз. Краевой угол смачивания Θ_1 такой поверхности зависит от содержания жидкой фазы в композиции и краевого угла смачивания твердой поверхности [247]:

$$\cos \Theta_1 = u + (1 - u) \cos \Theta. \qquad (3.21)$$

Анализ зависимости (3.21) показывает, что присутствие участков жидкости на поверхности тела улучшает ее смачивание.

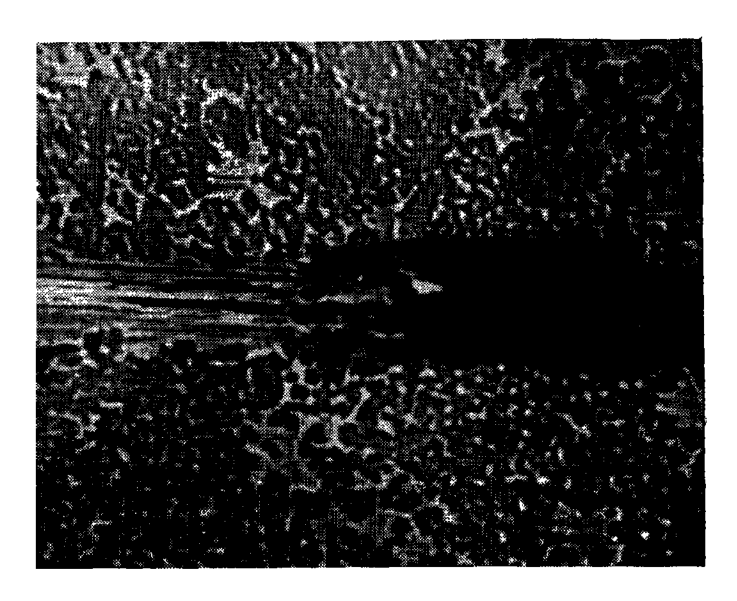
Одним из условий образования компактных спеченных тел является хорошее смачивание жидкой фазой тугоплавких частиц ($\Theta < П/2$). Если $\Theta < П/2$, то из формулы (3.21) следует, что и $\Theta_1 < П/2$. Согласно существующим представлениям теории капиллярности в отсутствии гравитационных сил выполнимость условия $\Theta_1 < П/2$ гарантирует заполнение капилляра жидкостью, которая может как угодно долго в нем находиться. Это фундаментальное положение теории капиллярности может нарушаться в капиллярах, поверхности которых образованы композиционными телами, состоящими из тугоплавких частиц и жидкой фазы.

Поведение расплавов металлов было исследовано в плоских горизонтальных капиллярах, образованных поверхностями тел, изготовленных из композиций WC—Cu, WC—Co,

$WC—Ni$, $TiC—Co$, $TiC—Ni$, $Cr_3C_2—Cu$. Опыты проводили в вакууме при остаточном давлении 1,3—13 Па и температуре 1380 °С, обеспечивающей существование жидкой фазы в композициях. В плоский капилляр, образованный двумя параллельными поверхностями образцов, вводили расплав металла, насыщенный соответствующими компонентами, что позволило исключить массоперенос компонентов диффузией. В капилляр, образованный пластинами, например, из композиции $WC—Co$, вводили расплав кобальта, насыщенный вольфрамом и углеродом. В капилляр, образованный пластинами из композиции $TiC—Ni$, вводили расплав никеля, насыщенный титаном и углеродом и т. п. После введения расплава металла и некоторой выдержки образцы закаливали, после чего методами металлографического анализа исследовали заполнение капилляров расплавами.

Результаты исследований показали, что капилляры любой толщины, составленные из композиций $WC—Cu$ и $Cr_3C_2—Cu$, заполняются жидкой медью, которая находится в них сколь угодно долго. Мы изменяли толщину капилляров от 5 до 2000 мкм, а выдержки от 30 с до 59 ч. Опыты с выдержками более 30 мин проводили в водороде. Полученные результаты по заполнению жидкой медью капилляров, составленных из композиций $WC—Cu$ и $Cr_3C_2—Cu$, вполне согласуются с основными положениями теории капиллярности.

Аномальное поведение расплавов металлов было обнаружено в плоских капиллярах, образованных пластинами из композиций $WC—Co$, $WC—Ni$, $TiC—Co$, $TiC—Ni$. Заполнение расплавом металла капилляров зависело от толщины зазора, образуемого параллельными плоскостями. Для каждой композиции существует определенная критическая толщина $d_{кр}$ плоского капилляра, меньше которой происходит его заполнение расплавом металла. Для определения условий заполнения таких капилляров расплавом металла этот параметр очень важен. Исходя из него можно определить, будет ли расплав металла находиться в капилляре или капилляр обнажится. Чтобы определить критический размер $d_{кр}$, были проведены исследования поведения расплава металла в плоских горизонтальных капиллярах клиновидной формы. Капилляр такой формы имеет переменную толщину. По степени заполнения такого капилляра жидкой фазой нетрудно определить критический размер, при котором расплав металла еще удерживается в нем. Исследования были проведены по двум методам. В серии опытов, проводившихся по первому методу, специально подготовленные поверхности пластин приводили в соприкосновение, образуя клиновидный капилляр, и затем



}аполнение плоского капилляра расплавом никеля в компо•
:—Ni, × 1000.

и выше температуры плавления связующего металла
иции. В местах контакта поверхностей жидкая фаза
ia тугоплавкие частицы, образуя мениски. Под дей-
апиллярного давления расплав металла мигрировал
юв образцов и заполнял клиновидный капилляр до
:кого его размера (рис. 46). По второму методу кли-
й капилляр заполняли расплавом металла и через
:нные промежутки времени изучали поведение жид-
капилляре. Исследования показали, что расплав ме-
i заполненного капилляра мигрировал в объемы об-
образующих поверхности клина, в результате чего
р обнажался до определенного критического размера.
)стижения критической толщины обнажение капилля-
)ащалось, а в части капилляра, имеющей толщину
критической, сохранялся расплав металла. Различия
иях $d_{кр}$, полученных по первому и второму методам,
ышали 15—20%. В первой серии опытов, очевид-
учали несколько заниженные значения величины $d_{кр}$.
зано с тем, что для освобождения некоторого объ-
(кости в пластинах должно произойти уплотнение
зких частиц, осуществление которого сопряжено с
іением определенного энергетического барьера.

Результаты экспериментальных исследований (табл. 10) показали, что критическая величина капилляра $d_{кр}$ зависит от размера тугоплавких частиц и содержания жидкой фазы.

Таблица 10. Результаты исследований заполнения расплавом кобальта капилляров, образованных спеченной композицией WC—Co

Композиция	Содержание расплава кобальта, % (по объему)	Удельная поверхность после выдержки 1200 с $S_V \cdot 10^{-4}$, $см^2/см^3$	Толщина капилляра, мкм, после выдержки, мин			
			5	10	15	20
ВК4	9,20	2,72	2,5	4,0	5,0	5,0
ВК6М	13,75	3,34	2,8	4,0	5,0	5,0
ВК6	13,75	2,78	3,5	5,5	6,0	6,0
ВК6В	13,75	1,86	6,0	9,0	10,0	10,0
ВК8	17,51	2,96	4,5	6,5	8,0	8,0
ВК10	21,83	2,77	5,0	7,5	9,0	9,0
ВК15	31,1	2,41	8,5	10,0	14,0	14,0
ВК20	41,9	2,71	10,5	15,0	18,0	18,0

В плоском капилляре на жидкую фазу действует сила, вызываемая капиллярным давлением $P_к = 2\sigma_{жг}\cos\Theta/d$, и сила, вызываемая давлением миграции П (рис. 47). Первая из них стремится перевести жидкость в капилляр, а вторая — в объем композиционных тел. Заполнение плоского капилляра происходит при условии $P_к > П$, в противном случае жидкая фаза мигрирует из капилляра в объем пластин, образующих капилляр. В опытах, проводимых по первому методу, в начальный период выполняется условие $P_к > П$, в результате чего расплав металла под действием капиллярного давления мигрирует из образцов и заполняет щель. По мере заполнения клиновидного капилляра его толщина увеличивается и соответственно уменьшается капиллярное давление. Давление миграции П в объеме пластин, образующих капилляр, сохраняется постоянным. В связи с этим наступает момент, когда значения давлений уравновешиваются $P_к \approx П$. Заполнение жидкостью капилляра прекращается, так как в нем устанавливается механическое равновесие расплава металла. Этому равновесию соответствует крити-

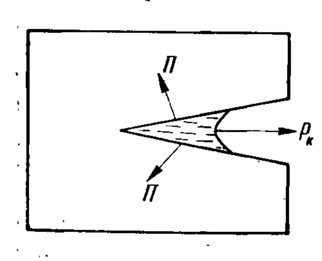


Рис. 47. Схема действия сил в плоском капилляре.

ческая толщина $d_{кр}$ капилляра. Величина давления миграции П зависит от удельной поверхности частиц и содержания жидкой фазы, поэтому на значение $d_{кр}$ эти величины должны оказывать определенное влияние.

При введении жидкости в клиновидный капилляр имеет место соотношение $П > P_к$, поэтому жидкость мигрирует из капилляра в объемы пластин, создающих капилляр. По мере обнажения капилляра толщина жидкого слоя уменьшается и соответственно увеличивается капиллярное давление $P_к$. В итоге снова наступает механическое равновесие жидкости в капилляре $П = P_к$.

В связи с тем, что в композициях WC — Cu и Cr_3C_2 — — Cu давление миграции отсутствовало, то в капилляре на жидкость действовало только давление $P_к$, в результате чего жидкая медь в соответствии с известными представлениями теории капиллярности заполняла плоские капилляры любой толщины и находилась в них сколь угодно долго.

В композиционных телах, в которых существовало давление миграции П, заполнение капилляра определялось совместным действием сил, вызываемых давлением миграции и капиллярным давлением. Заполнение капилляра происходит при условии $P_к > П$. В момент равенства давлений $P_к = П$ наступает механическое равновесие жидкой фазы в капилляре.

Сформулированное выше положение о заполнении жидкостью капилляра, образованного композиционными телами, хорошо подтверждается результатами экспериментальных исследований. Для экспериментальной проверки этого положения необходимо установить зависимость $d_{кр}$ от структуры и состава спеченных композиций.

Подставив в равенство $П = P_к$ соответствующие выражения, получаем

$$BS_V\left[\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - f(u)\right] = \frac{2\sigma_{жг}\cos\Theta_1}{d_{кр}}.$$

Приняв во внимание, что $\cos\Theta_1 = u + (1-u)\cos\Theta$, находим

$$d_{кр} = \frac{2\sigma_{жг}}{BS_V}\,\frac{u\left[1 + \frac{1-u}{u}\cos\Theta\right]}{\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - f(u)}. \qquad (3.22)$$

Зависимость (3.22) может быть подвергнута экспериментальной проверке. Для этого необходимо определить зна-

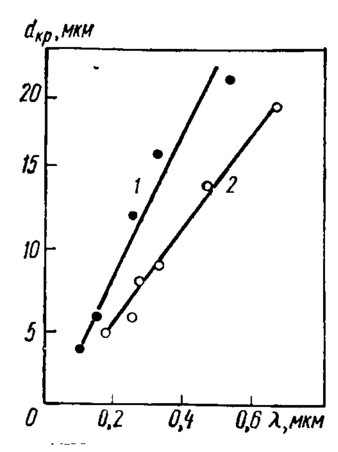


Рис. 48. Зависимость величины $d_{кр}$ от λ:

1 — композиция WC—Ni; *2* — композиция WC—Co.

чение геометрического фактора $f(u)$. Геометрический фактор $f(u)$ с требуемой точностью может быть выражен посредством показательной функции $f^*(u) = u_e^{-\gamma} \times \times \left(\frac{1-u_e}{u_e}\right)^{1/3} u^{\gamma}$. Величина u_e обозначает объемное содержание жидкой фазы в композиции, при котором наступает полное разделение частиц жидкостью. Для композиции WC — Co $u_e = 0{,}61$. Стереологический анализ типа структуры композиции WC — Co показал, что с увеличением содержания связующего металла число полостей второго типа растет по зависимости, близкой к линейной. На основании этих данных приняли значение степени $\gamma = 1$, а зависимость $f(u) = 1{,}41u$. Из зависимости (3.22) следует, что $d_{кр}$ пропорционально произведению $u\left[1 + \frac{1-u}{u}\cdot\cos\Theta\right] / S_V\left[\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - f(u)\right]$.

В связи с тем что в композиции WC — Co краевой угол смачивания $\Theta = 0$, имеем прямую зависимость $d_{кр}$ и величины $\lambda = 1/S_V\left[\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - 1{,}41\,u\right]$. Эта зависимость хорошо подтверждается экспериментальными данными, полученными на образцах из композиций WC — Co и WC — Ni с различным содержанием жидкой фазы и удельной поверхностью частиц WC (рис. 48). Зависимость (3.22) была выведена из условия механического равновесия жидкой фазы в клиновидном капилляре. В связи с этим данные, приведенные на рис. 48, являются одновременно подтверждением условия механического равновесия жидкости в капилляре.

Подставив в (3.22) величины $\sigma_{жг}$, S_V, u и замерив $d_{кр}$ конкретной композиции, можно рассчитать значение коэффициента B и затем по формуле $\prod = BS_V\left[\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - - f(u)\right]$ вычислить давление миграции П этой композиции.

Согласно нашим исследованиям, композиции WC — Co соответствует $B = 0,11 \pm 0,01$ Дж/м^2. Давление миграции П может быть определено из условий равновесия жидкой фазы в капилляре. Для этого необходимо в клиновидном капилляре достичь механического равновесия жидкой фазы, замерить $d_{кр}$ и вычислить капиллярное давление, которое численно равно давлению миграции П в пластинах, образующих капилляр.

Экспериментальные значения давления миграции некоторых композиций приведены в табл. 11.

Таблица 11. Значения давления миграции в спеченных композициях

Композиция	Состав, % (по массе)			Содержание жидкой фазы, % (по объему)	Удельная поверхность частиц $S_V \cdot 10^{-4}$, см^2/см^3	П, МПа
	Co	Ni	WC			
ВК4	3,85	—	96,15	9,1	2,9	0,70±0,06
ВК6М	5,90	—	94,10	13,8	3,6	0,73±0,06
ВК6	5,90	—	94,10	13,8	3,0	0,56±0,05
ВК6В	5,90	—	94,10	13,8	2,0	0,40±0,03
ВК8	7,60	—	92,40	17,5	3,2	0,52±0,04
ВК10	9,65	—	90,35	21,8	2,9	0,39±0,03
ВК15	14,30	—	85,70	31,1	2,6	0,25±0,02
ВК20	20,10	—	79,90	41,9	2,9	0,18±0,01
ВН6	—	6,0	94,00	13,9	3,6	0,56±0,05
ВН10	—	9,98	90,02	22,5	3,6	0,45±0,04
ВН15	—	13,80	86,20	30,8	3,6	0,27±0,02
ВН20	—	20,12	79,88	41,7	3,6	0,18±0,01

Из условий механического равновесия жидкой фазы в плоском капилляре было получено два важных результата. Разработан метод экспериментального определения давления миграции П в композициях, а также метод определения коэффициента B по формуле (3.22). Коэффициент B является величиной, постоянной для определенной системы, и не зависит от содержания жидкой фазы и дисперсности тугоплавких частиц в композиции. В связи с этим достаточно для данной системы определить коэффициент B и затем можно рассчитать значение давления миграции П для различных составов композиции. Сопоставляя результаты экспериментального определения давления миграции П в композиции WC—Co с расчетными данными, полученными по формуле (3.16), можно отметить их хорошее совпадение (рис. 49), следовательно

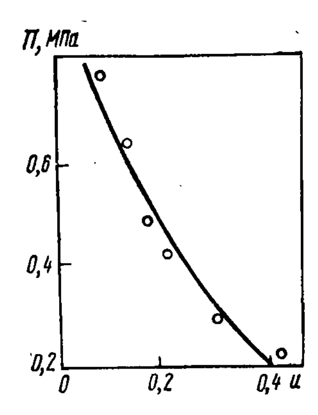


Рис. 49. Зависимость давления миграции П от содержания жидкой фазы в композиции WC—Co.

в композиции WC—Co можно успешно применять расчетные значения давления миграции П. Такой подход позволяет, определив в какой-либо области композиционного тела содержание жидкой фазы, рассчитать значение давления П и на основании этих данных предвидеть направление и степень развития миграции жидкой фазы. Этот метод использован в исследованиях миграции расплава кобальта между различными образцами, изготовленными из композиции WC—Co [106]. Контактирующие образцы ВК4—ВК20 имели одинаковую удельную поверхность карбидных частиц и различались содержанием жидкой фазы. В начальном состоянии образец ВК4 имел большее значение давления миграции (табл. 12). Под действием этого давления расплав кобальта мигрировал из образца ВК20 в образец ВК4, в результате чего в первом давление миграции увеличилось, а во втором уменьшилось. После выдержки 80 мин в обоих образцах было достигнуто состояние, близкое к механическому равновесию жидкой фазы. Такой же характер миграции жидкой фазы был установлен в контактирующих образцах ВК4—ВК10. В образцах ВК6М—ВК6В уже в начальном состоянии содержание жидкой фазы было одинаковым. Под влиянием давления миграции в образце ВК6М произошло увеличение содержания кобальта от 5,90 до 7,62 % и уменьшение связки в образце ВК6В до 4,07 % (по массе). В результате миграции в образцах ВК6М—ВК6В возник градиент содержания жидкой фазы. При этом давление миграции уменьшилось в образце ВК6М и увеличилось в образце ВК6В. После выдержки 80 мин в этих образцах сохранилась небольшая разность давлений миграции. Механическое равновесие жидкой фазы было достигнуто в образцах ВК10М—ВК8В. В контактирующих образцах ВК6М—ВК4 уже в начальном состоянии соблюдалось условие равновесия жидкой фазы, поэтому заметного перераспределения расплава кобальта между этими образцами выявлено не было. В целом, экспериментальные исследования миграции расплава кобальта в образцах из композиции WC—Co подтвердили выведенные выше положения о том, что жидкая фаза мигрирует из объемов с меньшим давлением миграции в объемы с большим давлением, а также условие равновесия жидкости в композиции.

Таблица 12. Содержание кобальта и значения удельной поверхности частиц карбида вольфрама и давления миграции в композиции WC—Co

Характеристика	Выдержка, с	Образцы									
		ВК4—ВК20		ВК4—ВК10		ВК6М—ВК6В		ВК10М—ВК8В		ВК6М—ВК4	
Содержание кобальта, % (по массе)	—	3,85	20,10	3,85	9,65	5,90	5,90	10,00	8,20	5,90	3,85
	1200	8,94	15,30	5,35	8,28	7,11	4,75	11,50	6,80	5,94	3,82
	2400	10,48	13,78	6,18	7,47	7,41	4,45	11,98	6,31	5,92	3,84
	4800	11,33	12,92	6,50	7,14	7,62	4,07	12,34	6,00	5,91	3,84
$S_V \cdot 10^{-4}$, см²/см³	—	2,92	2,90	2,92	2,95	3,62	2,00	4,30	2,09	3,62	2,92
	1200	2,68	2,64	2,70	2,76	3,35	1,86	3,85	1,96	3,36	2,69
	2400	2,50	2,44	2,52	2,58	3,15	1,72	3,30	1,88	3,14	2,50
	4800	2,28	2,26	2,30	2,40	2,92	1,56	2,91	1,78	2,90	2,30
Давление миграции, МПа	—	0,70	0,18	0,70	0,39	0,73	0,40	0,62	0,36	0,73	0,70
	1200	0,41	0,24	0,57	0,43	0,61	0,41	0,53	0,38	0,67	0,65
	2400	0,34	0,26	0,47	0,41	0,56	0,40	0,41	0,37	0,65	0,61
	4800	0,31	0,26	0,44	0,39	0,51	0,38	0,36	0,36	0,57	0,56

4. Устойчивость изолированной поры в композиции тугоплавкая фаза — расплав металла

Спеченные изделия, как правило, имеют остаточную пористость, которая может оказывать определенное влияние на миграцию жидкой фазы. Основными причинами образования пор в композиционных телах являются загрязнения смесей и нарушение технологических режимов изготовления. Наиболее опасными представляются загрязнения смесей примесями, которые, вступая во взаимодействие с компонентами смеси, выделяют газообразные продукты. Частица оксида кремния диаметром 4 мкм после ее восстановления углеродом в период жидкофазного спекания создает пору 50 мкм, заполненную оксидом углерода. К технологическим причинам образования пор относится неравномерное распределение пластификаторов в смеси. В месте скопления пластификатора после его удаления образуется полость, размеры которой превосходят соседние. В период жидкофазного спекания такая полость превращается в изолированную пору.

В процессе уплотнения неравномерно спрессованного брикета создаются объемные напряжения, которые могут быть источником образования пор и микротрещин. «Арочный» эффект, возникающий при прессовании брикета, также является одной из причин возникновения пор. В период жидкофазного спекания происходит интенсивное уплотнение брикета. Если нарушен режим нагрева и в изделии возник большой градиент температуры, то жидкая фаза, появившаяся в поверхностных слоях, вызывает их быстрое уплотнение, в результате чего затрудняется удаление газов из сердцевины брикета, что препятствует зарастанию пор. Перечисленные примеры не исчерпывают всех технологических причин образования пор в спеченном изделии. Они свидетельствуют о том, насколько сложна проблема получения компактных спеченных изделий.

Вопросам зарастания пор в телах посвящен ряд оригинальных работ. Задача вязкого заплывания полости была решена Я. И. Френкелем [179]. На основании вакансионного механизма переноса вещества Б. Я. Пинес [132] разработал теорию зарастания поры в поликристаллических телах. Последующее развитие применительно к различным условиям спекания эта теория получила в работах Я. Е. Гегузина [24]. Основные закономерности уплотнения капиллярно-дисперсных тел в период жидкофазного спекания сформулировали Прайс [252], Кеннон и Ленел [212], Кинджери [236], В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич [57].

Уплотнение брикета в процессе спекания является в сущности удалением газообразной фазы и может рассматриваться как последовательное исчезновение пор. Этот процесс протекает самопроизвольно, в связи с чем исследователи принимали, что пора в спеченном теле неустойчива, а ее существование — результат нереализованных кинетических возможностей. Указанное положение справедливо для однофазных систем, так как поверхностная энергия твердое тело — газ больше поверхностной энергии твердое тело — твердое тело. В системах, состоящих из тугоплавких частиц и жидкой фазы, это положение не является очевидным. Сузуки [263] показал, что в спеченных композициях WC—Co возможно как зарастание пор, так и самопроизвольное их возникновение. В исходные смеси, состоящие из частиц карбида вольфрама и кобальта размером 1,4 мкм, исследователи [263] вводили частицы кобальта диаметром 40—100 мкм, которые имели форму дисков. В месте нахождения крупных частиц металла образовывались поры. В композициях, содержащих 22 % Co (по массе), поры заполнялись жидкой фазой, а в композициях, содержащих до 11 % Co (по массе), они были устойчивыми и расплавом металла не заполнялись. Эти результаты свидетельствуют о том, что вопрос образования пор в спеченном композиционном теле, состоящем из тугоплавких частиц и расплава металла, требует специального исследования.

Рассмотрим систему, состоящую из газообразной *Г*, жидкой *Ж* и частиц твердой *Т* фазы, которые образуют некоторый

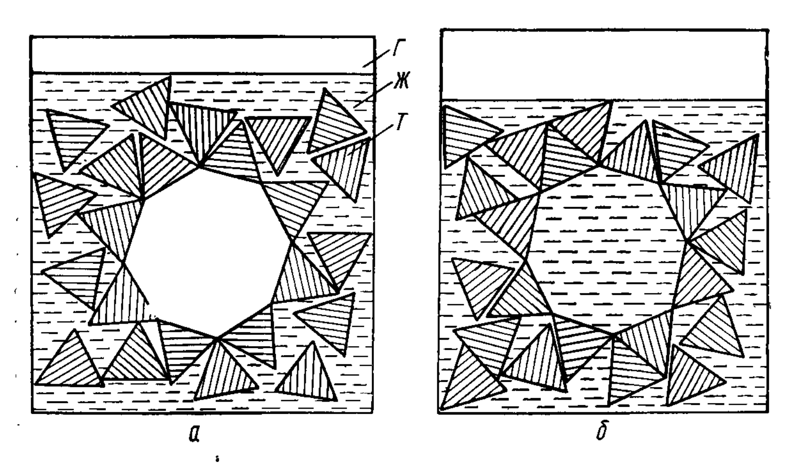


Рис. 50. Схема заполнения полости в дисперсной структурированной системе твердое тело — жидкость:
а — начальное состояние; *б* — конечное.

пространственный скелет. Примем, что в начальном состоянии в системе имеется произвольной формы полость, окруженная частицами (рис. 50, *а*). В конечном состоянии системы жидкость мигрировала в полость (рис. 50, *б*). В результате протекания этого процесса в объеме системы, прилегающем к полости, снизилось содержание жидкой фазы, увеличилась контактная поверхность твердое тело — твердое тело, уменьшилась межфазная поверхность твердое тело — жидкость, исчезла поверхность твердое тело — газ. Процесс заполнения полости протекал при постоянных объеме и температуре системы. В этих условиях характеристической функцией, описывающей состояние системы, является изохорно-изотермический потенциал

$$\mathcal{F} = -P_т V_т - P_ж V_ж - P_г V_г + S_{тт}\sigma_{тт} + S_{тж}\sigma_{тж} + S_{тг}\sigma_{тг} + S_{жг}\sigma_{жг} + \sum_i m_i \mu_i.$$

Принимаем, что в объеме системы отсутствуют температурный и химический градиенты. Кроме того, считаем размер частиц твердой фазы и размер полости неизменными. В изучаемом процессе изменением объемов конденсированных фаз также можно пренебречь. Условия равновесия и геометрические соотношения для рассматриваемой системы могут быть записаны в следующем виде:

$$\left.\begin{aligned} &T_т = T_ж = T_г = T_{тт} = T_{тж} = T_{тг} = T_{жг} = T = \text{const};\\ &V_т + V_ж + V_г = V = \text{const};\\ &m_i^т + m_i^ж + m_i^г + m_i^{тт} + m_i^{тж} + m_i^{тг} + m_i^{жг} = m_i = \text{const};\\ &\mu_i^т = \mu_i^ж = \mu_i^г = \mu_i^{тт} = \mu_i^{тж} = \mu_i^{тг} = \mu_i^{жг}. \end{aligned}\right\} \quad (3.23)$$

Изменение изохорно-изотермического потенциала системы с учетом условий (3.23) описывается выражением

$$\Delta \mathcal{F} = -V_т \Delta P_т - V_ж \Delta P_ж - V_г \Delta P_г + \sigma_{тт} \Delta S_{тт} - \sigma_{тж} \Delta S_{тж} + (\sigma_{тж} - \sigma_{тг}) S_п, \quad (3.24)$$

где $S_п$ — площадь поверхности полости.

Для преобразования выражения (3.24) воспользуемся зависимостями

$$\Delta S_{тж} = 2g \Delta S'_{тт};\ S_п = k_3 \frac{V_п}{d_п};\ \Delta S_{тт} = K_2 S_V \left[\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - f(u)\right] \Delta V_ж;$$

$$\sigma_{тг} - \sigma_{тж} = \sigma_{жг} \cos\Theta,$$

где $V_п$ — объем полости; $k_з$ — коэффициент, учитывающий геометрическую форму поры; $d_п$ — размер поры.

Приняв во внимание эти зависимости, а также зависимости (3.1), (3.2) и выполнив преобразования, аналогичные таковым при выводе формулы (3.3), найдем

$$\Delta \mathcal{F} = \frac{1}{3} K_2 (\sigma_{тт} - 2g\,\sigma_{тж}) S_V \left[\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - f(u)\right] \Delta V_ж - \\ - \frac{1}{3} k_з \frac{\sigma_{жг}\cos\Theta}{d_п} \Delta V_п. \quad (3.25)$$

В выражении (3.25) первое слагаемое описывает изменение энергии в спеченной композиции, вызванное структурной перестройкой тугоплавкого скелета в результате миграции жидкости в полость, а второе — учитывает изменение энергии системы при непосредственном заполнении полости жидкой фазой. Процесс миграции жидкой фазы из спеченной композиции в полость может сопровождаться как уменьшением энергии в объеме композиции (при $\sigma_{тт} < 2g\,\sigma_{тж}$), так и ее увеличением (при $\sigma_{тт} > 2g\,\sigma_{тж}$). Спеченные беспористые композиции WC—Co, WC—Ni, WC—TiC—Co, TiC—Ni, TiC—Co и др. обладают свойством самопроизвольно поглощать жидкие металлы при высоких температурах. Для таких композиций справедливо соотношение $\sigma_{тт} > 2g\sigma_{тж}$, а это означает, что первый член в выражении (3.25) имеет положительное значение и устойчивость поры в этих композициях определяется соотношением величин, определяемых первым и вторым членами.

Очевидно, что пора будет устойчивой, если

$$K_2 (\sigma_{тт} - 2g\sigma_{тж}) S_V \left[\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - f(u)\right] \Delta V_ж > k_з \times \\ \times \frac{\sigma_{жг}\cos\theta}{d_п} V_п. \quad (3.26)$$

Следует отметить, что объем полости, заполняемый жидкой фазой, равен количеству расплава, мигрировавшему из композиции, т. е. $\Delta V_ж = V_п$. В состоянии равновесия правая и левая части полученного выражения равны, отсюда находим зависимость для равновесного размера

$$d_{рав} = K_з \frac{\sigma_{жг}\cos\Theta}{(\sigma_{тт} - 2g\sigma_{тж}) S_V \left[\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - f(u)\right]}, \quad (3.27)$$

где $K_з = k_з/K_2$.

С учетом ограничений (3.23) зависимость (3.27) может быть также получена из выражения (3.25) методом виртуальных перемещений. При выводе выражения (3.27) приняли, что пора образована только гранями тугоплавких частиц. Если допустить, что поверхность поры состоит из чередующихся участков твердой и жидкой фаз, то в выражении (3.27) необходимо вместо $\cos\Theta$ поставить соответствующее выражение $\cos\Theta_1 = u\left(1 + \frac{1-u}{u}\cos\Theta\right)$, и тогда с точностью до постоянной, характеризующей геометрию, получим зависимость (3.22).

Понятие равновесного размера поры имеет физический смысл в композициях, для которых соблюдается неравенство $\sigma_{тт} > 2g\sigma_{тж}$. Если в спеченной композиции рассматривать некоторый ансамбль пор различных размеров $d_1 < d_2 < d_3 < \ldots < d_{рав}$, то значение величины $d_{рав}$ определяет ту границу размеров полостей, ниже которой они могут быть заполнены жидкой фазой, а полости $d_m > d_{рав}$ останутся в виде пор. Анализ выражения (3.27) показывает, что улучшение смачивания твердой фазы, увеличение количества жидкой фазы, уменьшение удельной поверхности частиц сдвигает эту границу в сторону зарастания более крупных полостей. При изменении этих параметров в противоположном направлении в композиции увеличивается число пор за счет дополнительного появления полостей меньшего размера.

Отметим, что понятия устойчивая пора и равновесный размер здесь использованы для условий, определенных ограничениями, наложенными на систему, в частности, когда размер частиц и полости не изменяются (допускается изменение геометрической формы частиц). В действительности, как дисперсная система твердое тело — жидкость, так и пора находятся в метастабильном состоянии. В дальнейшем, применяя термины «равновесный размер», «устойчивая пора», будем иметь в виду указанные выше условия существования системы.

Зависимости (3.26) и (3.27) могут быть также получены из условия механического равновесия жидкой фазы в полости. На расплав металла, находящийся в поре, действуют капиллярные силы и силы, вызываемые давлением миграции П. Капиллярное давление $P_к$ стремится перевести жидкую фазу в пору, а давление миграции П — в композиционное тело. Если $P_к > П$, то жидкость заполняет пору. При соотношении $P_к < П$ происходит миграция расплава металла из полости в композиционное тело, в результате чего возникает пора, которая в этих условиях будет устойчивой. Равновесный раз-

мер поры, выше которого она становится устойчивой, и ниже которого заполняется жидкой фазой, определяется из равенства давлений $P_к = П$, откуда находим зависимость (3.27). Из условия механического равновесия жидкой фазы в полости следует, что устойчивые поры возникают только в композициях, имеющих давление миграции П и способных поглощать жидкие металлы. Если в композиции давление миграции отсутствует, например в системах WC—Cu, Cr_3C_2—Cu, то поры любого размера неустойчивы и заполняются жидкостью. При увеличении содержания расплава металла в композиции давление миграции уменьшается и в момент полного разделения частиц становится равным нулю. В таком состоянии композиции жидкая фаза под действием капиллярного давления $P_к$ также заполняет поры любого размера. Условия, близкие к описанным, возникали в опытах Сузуки [263], который наблюдал возникновение пор в композициях WC—Co, содержащих 11 % Co,и их зарастание в композициях, содержащих 22 % Co (по массе). Наши исследования композиций WC—Co и WC—Ni, выполненные по методике авторов [263], подтвердили их результаты. В исходные смеси порошков карбида вольфрама и кобальта, а также карбида вольфрама и никеля соответственно вводили до 1 % (по массе) порошков кобальта и никеля с размером частиц 1—40 мкм. После спекания образцов в вакуумной печи при температуре 1390 °C в течение 20 мин на шлифах наблюдали полости, заполненные связующим металлом, и поры (рис. 51).

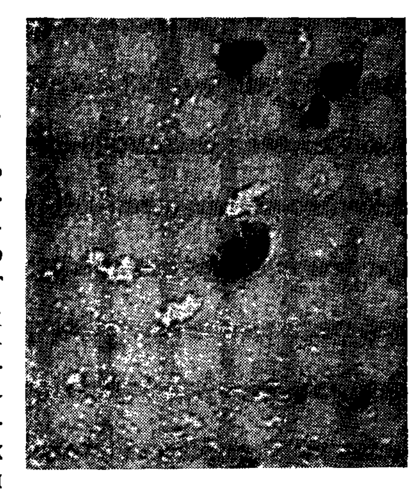


Рис. 51. Микроструктура композиции ВН6 после введения частиц никеля размером до 40 мкм, × 100.

В процессе жидкофазного спекания частички кобальта и никеля расплавлялись, создавая полости размерами до 40 мкм, заполненные жидкой фазой. Из полостей, размер которых превосходил равновесный, расплав связующего металла мигрировал в образцы. Полости, размер которых был меньше равновесного, остались заполненными связующим металлом. Последующий отжиг образцов при температуре 1390 °C в течение 10, 20, 30, 60, 120 мин не внес каких-либо

изменений в распределение полостей, заполненных металлом, и пор.

Одним из недостатков методики, используемой авторами [263], является то, что поры образуются не в окончательно спеченных композициях, а в период жидкофазного спекания, когда на их образование могут влиять капиллярные силы, действующие в объеме образцов. После завершения спекания возникают трудности в определении истинных размеров пор, так как на поверхности шлифа фиксируются случайные сечения полостей. Для определения их размера методами стереометрической металлографии необходимо принимать, что полость имеет сферическую форму. Такое допущение, как правило, не соответствует действительной геометрической форме полостей.

В связи с этим для количественной проверки зависимости (3.27) нами разработана более совершенная методика изучения процесса зарастания пор в спеченных образцах. Образцы (табл. 13) обрабатывали кругами различной зернистости, что позволило получить поверхности, имевшие высоту неровностей R_{max}, равную 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,6; 4,1; 4,4; 5,0; 5,6; 6,2; 7,0; 8,1; 9,2; 10,0; 12,0; 15,3; 20,5 мкм. При соприкосновении двух поверхностей, например, с высотой неровностей 5,0 мкм образуются полости, самые крупные из которых имеют максимальный диаметр 10 мкм. Таким образом, после соприкосновения образцов шлифованными гранями для каждого состава образцов был создан ряд полостей диаметром 2—40 мкм. В вакуумной печи при температуре 1390 °С происходило заполнение полостей расплавом никеля. Металлографическим анализом устанавливали равновесный размер полости, при превышении которого они не заполнялись жидким никелем. В опытах, проведенных по этой методике, происходила миграция жидкой фазы из спеченной композиции в полость, процесс зарастания полости протекал в оконча-

Таблица 13. **Характеристики образцов из композиции WC—Ni**

Образец	Ni, % (по массе)	Содержание жидкой фазы при 1390 °С, % (по объему)	Удельная поверхность WC, мкм²/мкм³	Равновесный размер, мкм
ВН4	4,01	9,6	3,64	4
ВН6	6,00	13,9	3,62	6
ВН10	9,98	22,5	3,60	12
ВН15	13,80	30,8	3,61	16
ВН20	20,12	41,7	3,60	20

тельно спеченных образцах, что полностью соответствовало условиям, для которых была получена зависимость (3.27). Величина пор строго контролировалась исходной шероховатостью образцов. Полости, образованные при соприкосновении двух поверхностей, ориентированы в направлении их шлифования, поэтому шлиф, изготовленный в плоскости, перпендикулярной к направлению шлифования, дает истинные сечения полостей. Эти преимущества новой методики позволили определить равновесные размеры пор в композиции WC—Ni, различающихся составом и структурой.

Металлографические исследования показали, что в образцах ВН4, обработанных с максимальной высотой неровностей 1,0; 1,5 и 2,0 мкм после выдержки 3 мин при температуре 1390 °С все полости заросли и образовалась сплошная зона соединения. В этих же образцах с высотой неровностей 2,5; 3,0; 3,6 мкм и более в зоне соединения образовалась цепочка пор. После выдержек 5, 8, 12 и 15 мин при 1390 °С поры не заросли. Эти данные позволяют заключить, что для образцов ВН4 равновесный размер полости, которая заполняется расплавом никеля, составляет около 4 мкм, при этом выдержка 3 мин, по-видимому, достаточна для заполнения жидкой фазой полостей, размер которых меньше равновесного. Для композиций ВН6, ВН10, ВН20 наблюдали такой же характер зарастания полостей, равновесные размеры пор составили 6, 12, 16, 20 мкм соответственно. Экспериментальные данные (табл. 13) свидетельствуют о том, что содержание жидкой фазы в образцах оказывает заметное влияние на величину равновесного размера поры. С увеличением количества жидкой фазы в композиции падает давление миграции П, что приводит к зарастанию мелких пор, а значение $d_{рав}$ сдвигается в сторону более крупных пор. В композициях, которые находятся в состоянии насыщения жидкой фазой, тугоплавкие частицы разделены расплавом металла, а давление миграции П = 0. В таких композициях поры любого размера неустойчивы и могут самопроизвольно зарастать.

Проблема зарастания пор в композициях, состоящих из тугоплавкой фазы и жидкого металла, имеет важное практическое значение. Улучшение физико-механических и эксплуатационных свойств спеченных изделий тесно связано со снижением пористости [209, 262]. Поры являются центрами зарождения микротрещин. Особенно чувствительны к порам изделия, работающие при циклических нагрузках. Уменьшение пористости в спеченных изделиях приобрело исключительную актуальность при изготовлении крупногабаритных изделий — втулок, валков, плунжеров и т. п.

Все технологические операции по изготовлению композиционных изделий должны быть направлены на то, чтобы не допустить появления полостей, размер которых превосходил бы равновесный, так как такие полости превращаются в поры, устойчивые по отношению к композиции. Одним из важных мероприятий для снижения пористости спеченных изделий является получение высокой чистоты исходных материалов и среды, в которой готовятся изделия. Органические включения размером 10 мкм могут стать источником пор в композиции ВН4 и не вызвать образования пор в ВН20. Анализ выражения (3.27) показывает, что спеченные композиции чувствительны к примесям, ухудшающим смачивание жидкой фазой тугоплавких частиц. Так, при $\Theta \to 90°$ получаем $d_{рав} \to 0$, т. е. устойчивыми оказываются чрезвычайно мелкие поры. Такая ситуация может возникнуть, например, при попадании оксидов металлов в смеси WC—Co, WC—Ni.

Механическое равновесие жидкой фазы в системе спеченная композиция — пора может быть сдвинута в сторону заполнения жидкостью поры путем приложения внешнего давления, достаточного для выдавливания жидкой фазы из объема изделия в пору. Практически этот метод реализуется при изостатическом получении спеченных изделий [178].

Из условия существования поры $П > P_к$ следует, что давление, прилагаемое к внешней поверхности изделия, совпадает с капиллярным и таким образом способствует зарастанию поры. Очевидно, чем меньше размер устойчивых пор, тем большее внешнее давление должно быть приложено. При этом внешнее давление должно преодолеть прочность тугоплавкого скелета и вызвать пластическое течение композиции. Обычно в условиях изостатического прессования внешнее приложенное давление составляет 100—1000 МПа.

5. Термодинамика миграции жидкой фазы в пористых телах

Пористые композиционные тела можно представить как трехфазную систему, состоящую из диспергированной твердой фазы, жидкости и газообразной фазы. Принимаем, что поры в спеченном теле изолированы, иначе возникает массоперенос под действием капиллярного давления, который будет протекать одновременно с миграцией жидкой фазы. Отметим, что число изолированных пор в теле не превышает 8—10 %. При большей пористости образуются сообщающиеся каналы.

Исследования проведем на двух моделях систем. В первой системе поры устойчивые, жидкостью не заполняются. Со-

гласно второй модели в процессе миграции жидкой фазы поры зарастают. Первая система в определенной степени условна, потому что, как было показано выше, по мере увеличения содержания жидкой фазы давление миграции композиции уменьшается, следовательно, снижается устойчивость пор. При достижении состояния насыщения жидкой фазой композиции давление миграции становится равным нулю и поры любого размера заполняются жидкой фазой.

В начальный период процесса миграции поры могут не заполняться жидкостью до тех пор, пока $P_к < П$. Чтобы упростить изложение, примем, что в рассматриваемой системе поры сохраняются до момента полного разделения частиц жидкостью, при этом размер пор не изменяется. В этих условиях поры можно рассматривать как пассивную фазу в трехфазной дисперсной системе. В результате проникновения жидкости в такую систему изменится только площадь поверхности $\Delta S_{тт}$. С учетом указанных изменений получаем

$$\Delta G = \frac{1}{3}(2g_1 \sigma_{тж} - \sigma_{тт}) \Delta S_{тт}.$$

Подобным образом можно найти изменения других термодинамических потенциалов системы.

Рассмотрим композицию, в которой поры заполняются жидкостью. Принимаем, что процесс протекает при постоянных температуре и объеме системы. В этих условиях характеристической функцией является изохорно-изотермический потенциал. Предположим, что в начальном состоянии система имеет область *I* (рис. 52), заполненную жидкой фазой, и область *II*, состоящую из тугоплавких частиц и произвольно

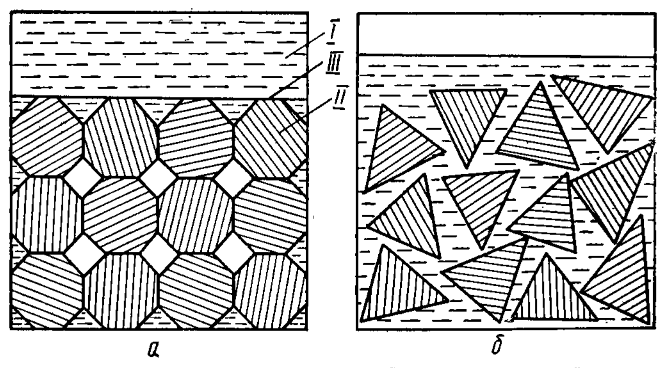


Рис. 52. Схема миграции жидкой фазы в дисперсной системе с изолированными порами:
а — начальное состояние; *б* — конечное.

расположенных изолированных пор. Области *I* и *II* разделены диафрагмой *III*. В результате проникновения жидкости из области *I* в *II* произошло разделение частиц, поры заполнились жидкостью, газообразная фаза перешла в область *I*. При термодинамическом анализе процесса механизмы перехода газообразной фазы в область *I* и заполнения пор не рассматриваем. Допускаем, что переход системы в конечное состояние реально осуществим. Миграция жидкой фазы в пористое тело вызвала следующие изменения — исчезла контактная поверхность твердое тело — твердое тело и поверхность твердое тело — газ, образовалась поверхность твердое тело — жидкость. Произошла коагуляция пор. Чтобы исключить из рассмотрения процессы, связанные с выравниванием градиента химического потенциала, принимаем, что в системе установилось химическое равновесие, т. е. $\mu_i^{(т)} = \mu_i^{(ж)} = \mu_i^{(г)} = \mu_i^{(тт)} = \mu_i^{(тж)} = \mu_i^{(жг)}$. Кроме того, считаем, что конденсированные фазы не сжимаемые.

Изменение изохорно-изотермического потенциала при переходе системы из начального в конечное состояние описывается выражением, аналогичным выражению изменения термодинамического потенциала ΔF при заполнении полости в композиции. При этом следует учесть, что в процессе миграции жидкой фазы в пористом теле контактная поверхность твердое тело — твердое тело исчезает, а поверхность твердое тело — жидкость появляется. С учетом этих изменений поверхностей из формулы (3.25) получаем

$$\Delta\mathcal{F} = -\frac{1}{3} K_2 (\sigma_{тг} - 2g\,\sigma_{тт}) S_V \left[\left(\frac{1-u}{u}\right)^{1/3} - f(u)\right] \Delta V_ж - k_3 \frac{\sigma_{жг}\cos\Theta}{d_п} \Delta V_п. \quad (3.28)$$

Выражение (3.28) имеет физический смысл только применительно к композициям, способным поглощать жидкие металлы. В таких композициях $\sigma_{тт} > 2g\,\sigma_{тж}$, поэтому как процесс миграции жидкой фазы, так и заполнение пор протекает при убыли изохорно-изотермического потенциала. Отметим, что зависимость (3.28) остается справедливой для всех промежуточных состояний системы, в которых она находится в процессе перехода в конечное состояние.

В выражении (3.28) величина $\Delta V_ж$ обозначает объем жидкой фазы, поглощаемой компактной композицией, а $\Delta V_п$ — количество жидкости, расходуемое на заполнение пор. Общее количество жидкой фазы, мигрировавшее в композиционное тело, $V_ж = \Delta V_ж + \Delta V_п$. В зависимости

(3.28) первый член содержит выражение давления миграции Π_1, а второй — выражение капиллярного давления $P_к$. В связи с этим зависимость (3.28) представим следующим образом:

$$-\Delta\mathcal{F} = \Pi_1 \Delta V_ж + k_4 P_к \Delta V_п.$$

В результате миграции жидкой фазы система выполнила определенную работу по перемещению диафрагмы *III*. Величина этой работы $\mathcal{W} = \Pi_{общ} \Delta V_ж$, где $\Pi_{общ}$ — разность давлений в областях *I* и *II*. Несмотря на то, что в область *II* мигрировал объем жидкости $V_ж = \Delta V_ж + \Delta V_п$, объем этой области увеличился только на величину $\Delta V_ж$, так как объем $\Delta V_п$ без изменений перешел в область *I*, а на его место поступило из *I* в *II* столько же жидкости. Принимая во внимание, что $\mathcal{W} = -\Delta\mathcal{F}$, находим

$$\Pi_{общ} = \Pi_1 + k_4 P_к \frac{\Delta V_п}{\Delta V_ж}.$$

Первый член Π_1 определяет вклад процесса миграции жидкой фазы, а второй — действие капиллярного давления. Перейдя к пределу по $\Delta V_ж$, получим выражение для давления $\Pi_{общ}$ применительно к любому промежуточному состоянию системы.

Чтобы уяснить роль капиллярного давления в процессе массопереноса жидкой фазы, преобразуем отношение $\Delta V_п/\Delta V_ж$ следующим образом:

$$\frac{\Delta V_п}{\Delta V_ж} = \frac{\Delta v_{пор} n_{пор}}{\Delta v_п n_п} = k_5 \frac{\Delta v_{пор}}{\Delta v_п} \frac{n_{пор}}{n}, \qquad (3.29)$$

где $v_{пор}$ — объем поры; $n_{пор}$ — число пор в теле; $n_п$ — число полостей, заполненных жидкостью. При этом $n_п = k_п n$.

Объем изолированных пор в спеченном теле не может превышать определенного значения $V_п$. Эта пористость может быть образована несколькими крупными порами или большим числом мелких пор. Очевидно, роль капиллярного давления в массопереносе жидкой фазы зависит от количества и размера пор в теле.

Если в некотором объеме $V_п$ число пор очень мало по сравнению с числом тугоплавких частиц $n_{пор} \ll n$, например, $n_{пор} \to 1$, то отношение $n_{пор}/n$ стремится к некоторой бесконечно малой величине, что ведет к уменьшению значения второго члена в выражении (3.29). При большом значении пор, например, $n_{пор} \to \infty$, отношение $n_{пор}/n \to \infty$.

В связи с тем что суммарный объем пор не превышает $V_п$, при $n_{пор} \to \infty$ $d_{пор} \to 0$, а следовательно, капиллярное давление становится большим. Эти данные свидетельствуют о повышении роли капиллярного давления в процессе массопереноса жидкой фазы при увеличении числа мелких пор. Полученные результаты распространяются только на объекты, к которым не применимы капиллярные эффекты второго рода [201]. Такими объектами являются композиционные материалы, применяемые в технике. Размеры пор в спеченных телах обычно колеблются от 1 до 100 мкм. Для описания заполнения жидкостью малых пор, в которых проявляются капиллярные эффекты второго рода, необходимо внести соответствующие поправки.

Рассмотренные два идеализированных процесса миграции жидкой фазы в пористое композиционное тело представляют основу моделирования реального процесса. Если в спеченном теле имеются поры определенного размера, то из выражения (3.27) можно найти содержание жидкости u_1, при котором эти поры станут неустойчивыми и начнется процесс их зарастания. До момента достижения в композиции содержания жидкости u_1 массоперенос может быть описан исходя из зависимостей, полученных для двухфазных систем твердое тело — жидкость (по первой модели), а затем по второй, с учетом заполнения пор согласно зависимости (3.28).

В объеме спеченного тела могут находиться поры различных размеров. По мере развития процесса миграции увеличивается содержание расплава металла, снижается давление миграции, в результате чего происходит постепенное зарастание пор сначала мелких, затем крупных. Для описания процесса миграции в таких системах необходимо знать зависимость распределения пор по размерам. Исходя из этой зависимости, можно с требуемой точностью разделить процесс миграции на два этапа — по первой модели (поры устойчивые) и по второй (поры зарастают). Чтобы определить, какие размеры пор остались на определенном этапе процесса миграции, достаточно найти содержание жидкой фазы в композиции в требуемый момент времени и из выражения (3.27) определить критический размер устойчивых пор.

В спеченных телах, имеющих сообщающиеся поры, массоперенос расплавов металлов протекает под действием капиллярных сил и по механизму миграции. Изменение изохорно-изотермического потенциала системы можно записать как сумму изменений, вызываемых пропиткой и миграцией

$$\Delta\mathcal{F} = \Delta\mathcal{F}_{проп} + \Delta\mathcal{F}_{м},$$

где $\Delta\mathcal{F}_{\text{проп}}$ — изменение потенциала, вызываемого пропиткой; $\Delta\mathcal{F}_{\text{м}}$ — изменение потенциала, вызываемое миграцией.

На систему накладываем такие же ограничения, как в рассмотренном процессе миграции жидкой фазы в спеченном теле с изолированными порами. Это позволяет на основании выражения (3.36) и результатов работы [47] записать

$$\Delta\mathcal{F} = -(\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}})\,\Delta S^{\text{п}}_{\text{тж}} - \frac{1}{6}(\sigma_{\text{тт}} - 2g\,\sigma_{\text{тж}})\,\Delta S^{\text{м}}_{\text{тж}} - \Delta P_{\text{ж}} V,$$

где $\Delta S^{\text{п}}_{\text{тж}}$, $\Delta S^{\text{м}}_{\text{тж}}$ — изменение площади межфазной поверхности соответственно при пропитке и миграции.

Для большего количества жидкости и при отсутствии растворимости твердой фазы в жидкой можно принять $\Delta P_{\text{ж}} = 0$. Сумма поверхностей площадей $\Delta S^{\text{п}}_{\text{тж}}$ и $\Delta S^{\text{м}}_{\text{тж}}$ равна площади поверхности тугоплавких частиц $\Delta S_{\text{т}}$. Учитывая эти зависимости и введя выражение для краевого угла смачивания, получаем

$$\Delta\mathcal{F} = -\Delta S_{\text{т}}\left[\sigma_{\text{тж}}\,\nu_{\text{п}}\cos\Theta + \frac{1}{6}(\sigma_{\text{тт}} - 2g\,\sigma_{\text{тж}})\,\nu_{\text{м}}\right], \quad (3.30)$$

где $\nu_{\text{п}}$ — доля площади поверхности тугоплавких частиц, участвующей в процессе пропитки, $\nu_{\text{п}} = \Delta S^{\text{п}}_{\text{тж}}/\Delta S_{\text{т}}$; $\nu_{\text{м}}$ — доля площади поверхности тугоплавких частиц, участвующих в миграции жидкой фазы.

Пропитка спеченного тела осуществляется расплавом металла, идентичным по составу жидкой фазе композиции, поэтому $\Theta < \pi/2$, следовательно, процесс пропитки протекает самопроизвольно. Миграция жидкой фазы происходит в композиционных телах, способных поглощать жидкие металлы, т. е. таких, для которых справедливо неравенство $\sigma_{\text{тт}} > 2g\,\sigma_{\text{тж}}$. Оба эти условия определяют область применения выражения (3.30).

В композиционных телах в зависимости от дисперсности тугоплавких частиц и содержания жидкой фазы сообщающиеся поры могут быть устойчивыми или зарастать. Предположим, что в композиции имеются устойчивые поры. Устойчивость пор определяется неравенством $\Pi > P_{\text{к}}$, из которого следует, что после проникновения в поры расплава металла происходит его миграция через стенки пор в композицию, в результате чего поры снова обнажаются.

По мере проникновения в композицию расплава металла увеличивается содержание в ней жидкой фазы, что приводит к снижению давления миграции, и на определенном этапе наступает момент, когда поры становятся неустойчивыми. В та-

ких порах жидкая фаза может сохраняться сколь угодио долго, и процесс пропитки завершается. Таким образом, в неустойчивых порах происходит одновременно как миграция, так и пропитка. В целом наличие пор интенсифицирует массоперенос жидких металлов в композиционном теле, поскольку сообщающиеся поры служат транспортными артериями для подачи расплава в глубинные слои тела. При этом значительно возрастает площадь контакта расплава металла, поступившего в тело, с компактной композицией, что также увеличивает скорость поглощения жидкой фазы спеченным телом. Если скорость пропитки больше скорости миграции расплава металла, то заполнение пор жидкостью может быть достигнуто в телах с устойчивыми порами. Однако это состояние иестабильное, и после некоторой выдержки расплав металла мигрирует из пор в композицию.

При пропитке спеченного тела с неустойчивыми сообщающимися порами ($П < P_к$) заполнение пор под действием капиллярного давлеиия происходит как из расплава, контактирующего с телом, так и путем миграции жидкой фазы из композиции в поры. Оба эти процесса приводят к зарастанию пор. Миграция жидкой фазы из композиции в поры уменьшает поток расплава металла в спеченное тело под действием капиллярных сил. В зависимости от соотношения скорости миграции $\mathcal{V}_м$ жидкой фазы из композиции в поры и скорости пропитки $\mathcal{V}_п$, например $\mathcal{V}_м \gg \mathcal{V}_п$, роль пропитки в зарастании пор может быть несущественной, и наоборот, при $\mathcal{V}_м \ll \mathcal{V}_п$ зарастание пор произойдет в результате пропитки.

Глава четвертая

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МИГРАЦИИ РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ

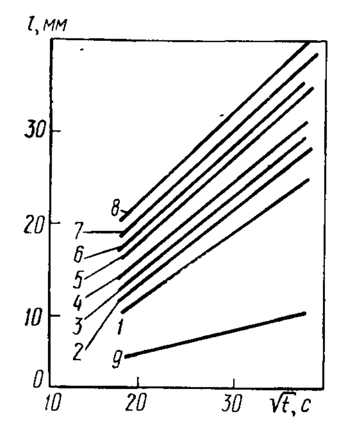
1. Основные законы миграции

При построении феноменологической теории миграции расплавов металлов в композиционных телах воспользуемся общими экспериментально установленными зависимостями этого процесса. Одной из важных кинетических закономерностей процесса миграции жидкой фазы является параболическая зависимость глубины проникновения расплава от времени (рис. 53). Выполненные экспериментальные исследования миграции расплавов металлов в полуограниченные образцы позволяют рассчитать поток жидкой фазы через единичную поверхность образца за некоторый промежуток времени Δt и сопоставить его с градиентом давления миграции в образце. Для исследованных систем установлена линейная зависимость потока расплава металла от градиента давления (рис. 54). Чтобы объяснить полученные закономерности, проанализируем законы течения жидкостей в пористых средах. Течение вязкой несжимаемой жидкости при постоянной температуре описывается уравнением Навье—Стокса, которое в векторной форме имеет вид

$$\frac{d\vec{\mathcal{V}}}{dt} = \vec{F} - \frac{1}{\upsilon}\,\mathrm{grad}\,P - \frac{\eta}{\upsilon}\nabla^2\vec{\mathcal{V}}. \qquad (4.1)$$

Движущей силой миграции жидкой фазы в спеченных композициях, вызывающей поток жидкости, является градиент давления П. В связи с этим в (4.1) вместо grad P ввели выражение grad П, и, следуя [139], после интегрирования уравнения (4.1) для цилиндрического капилляра при ламинарном горизонтальном течении жидкости получили зависимость

$$\frac{8\eta}{r^2}\frac{dl}{dt} = \frac{\Delta\Pi}{l}. \qquad (4.2)$$



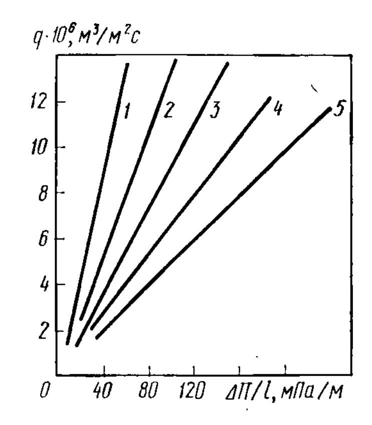


Рис. 53. Зависимость глубины проникновения расплавов металлов в композиции от времени миграции:

1 — ВК20; *2* — ВК2; *3* — ВК6М; *4* — ВК6; *5* — ВК6В; *6* — ВК8; *7* — ВК10; *8* — ВК15; *9* — ТНМ20

Рис. 54. Зависимость потока q расплава металла от градиента давления $\Delta П/l$ в композициях ВК15 (*1*), ВК10 (*2*), ВК8 (*3*), ВК4 (*4*), ВК2 (*5*).

Уравнение (4.2) преобразуем к виду

$$\mathscr{V} = \frac{dl}{dt} = \frac{r^2}{8\eta}\frac{\Delta П}{l}, \qquad (4.3)$$

где $\mathscr{V}$ — средняя скорость движения жидкой фазы.

Полученное выражение является уравнением Кармана—Козени, которое в теории фильтрации преобразуется следующим образом:

$$\mathscr{V} = \frac{dl}{dt} = \frac{k_{пр}}{\eta}\frac{\Delta П}{l}. \qquad (4.4)$$

Коэффициент проницаемости зависит от извилистости l_e, удельной поверхности частиц S_V и пористости, а в нашем случае — от объемного количества жидкой фазы u [115]:

$$k_{пр} = \frac{1}{k_6}\left(\frac{l}{l_e}\right)^2 \frac{u^3}{S_V^2}, \qquad (4.5)$$

где k_6 — коэффициент.

Уравнение (4.4) в отличие от (4.3) описывает течение жидкости через дисперсную структурированную систему. После разделения переменных и интегрирования (4.4) получаем

$$l = \sqrt{2\frac{k_{пр}}{\eta}\Delta П t}. \qquad (4.6)$$

Эта зависимость хорошо подтверждается экспериментальными данными (см. рис. 53).

Определим поток жидкости q через единичную поверхность тела на расстоянии x, приняв во внимание, что $x \equiv l$:

$$q = \mathscr{V} S_ж = \frac{k_{пр}}{\eta} \int_{r_0}^{r_{max}} \pi r^2 \frac{\partial n_s}{\partial r} dr \frac{\partial П}{\partial x}, \tag{4.7}$$

где $S_ж$ — площадь, занимаемая жидкой фазой на поверхности, через которую проходит поток; n_s — число каналов; $\int_{r_0}^{r_{max}} \pi r^2 \frac{\partial n_s}{dr} dr$ — площадь $S_ж$, занятая жидкой фазой [116].

Из уравнения (4.7) получен основной закон миграции жидкой фазы в спеченных композициях

$$q = k_м \operatorname{grad} П, \tag{4.8}$$

где

$$k_м = \frac{k_{пр}}{\eta} \int_{r_0}^{r_{max}} \pi r^2 \frac{\partial n_s}{\partial r} dr. \tag{4.9}$$

Для процесса миграции жидкой фазы в полубесконечный стержень зависимость (4.8) можно представить в виде $q = k_м \Delta П / l$. Эта зависимость также подтверждается опытными данными (см. рис. 54). Из приведенных данных по углу наклона прямых можно определить значение коэффициента миграции $k_м$. Отметим, что в отличие от законов тепломассопереноса (Фурье, Фика, Дарси) при миграции жидкой фазы вектор потока жидкости совпадает с вектором градиента давления П и поток направлен от меньшей величины давления П к большей.

Зависимости (4.6) и (4.8) являются основными при построении феноменологической теории миграции жидкой фазы в спеченных композиционных телах. С использованием этих зависимостей, а также закона сохранения массы выведено дифференциальное уравнение миграции жидкой фазы в дисперсной структурированной системе. Выделим в системе произвольный объем, ограниченный поверхностью S. Тогда в соответствии с формулой (4.8) количество жидкости, прошедшее через поверхность S за время Δt, можно определить из выражения

$$Q_1 = \int_{t_1}^{t_2} dt \iint_S k_м \frac{\partial П}{\partial n} dS, \tag{4.10}$$

где $\partial П / \partial n$ — нормальная производная по давлению.

В результате проникновения жидкости в выделенном объеме увеличилось содержание жидкой фазы на величину Δu. В третьей главе установлена функциональная зависимость $\Pi = f(u)$, откуда можно найти обратную зависимость $u = \Phi(\Pi)$, следовательно,

$$\Delta u = F(\Pi)\,\Delta\Pi, \qquad (4.11)$$

где $F(\Pi)$ — производная по давлению от функции $\Phi(\Pi)$. Функция $u = \Phi(\Pi)$ хорошо аппроксимируется зависимостью $\Phi(\Pi) = u_e \exp(-C\Pi)$, где C — коэффициент. Отсюда

$$F(\Pi) = -u_e C \exp(-C\Pi).$$

На основании выражения (4.11) находим количество жидкости Q_2 в выделенном объеме:

$$Q_2 = \int_{t_1}^{t_2} dt \iiint_V F(\Pi) \frac{\partial \Pi}{\partial t}\, dV. \qquad (4.12)$$

Приравняв правые части в выражениях (4.10) и (4.12), после некоторых преобразований получим

$$F(\Pi)\frac{\partial \Pi}{\partial t} = -\frac{\partial(k_м\, \partial\Pi/\partial x)}{\partial x} - \frac{\partial(k_м\, \partial\Pi/\partial y)}{\partial y} - \frac{\partial(k_м\, \partial\Pi/\partial z)}{\partial z}.$$

Если процесс миграции протекает таким образом, что коэффициент $k_м$ не влияет на поток жидкости, то можно принять $k_м = \text{const}$ и процесс миграции будет описываться уравнением

$$F(\Pi)\frac{\partial \Pi}{\partial t} = -k_м \nabla^2 \Pi. \qquad (4.13)$$

Уравнение (4.13), например, может быть применено для описания миграции жидкой фазы в полубесконечный стержень, в котором процесс миграции ограничивается только слоями с исходным содержанием жидкости. При решении большого числа практических задач по миграции жидкой фазы в различные тела необходимо учитывать изменение коэффициента миграции в процессе проникновения жидкой фазы. Из выражений (4.5) и (4.9) вытекает зависимость коэффициента миграции от содержания жидкой фазы

$$k_м = K_4 u^3,$$

где

$$K_4 = \frac{I_s u_e^3}{k_6 \eta S_V^2}\left(\frac{l}{l_e}\right)^2; \quad I_s = \int_{r_0}^{r_{max}} \pi r^2 \frac{\partial n_s}{\partial r}\, dr.$$

Принимая во внимание, что $u = u_e \exp(-C\Pi)$, получаем для одномерной задачи следующее уравнение миграции:

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} \exp(3C\Pi) = 3K_4 C\Pi \left(\frac{\partial \Pi}{\partial x}\right)^2 - K_4 \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2}.$$

Для неравновесных состояний системы А. В. Лыков [113] вывел выражение потоков массы

$$J_q = L_q \dot{J}_q + L_{qq} X_q, \qquad (4.14)$$

где J_q — поток; $\dot{J}_q$ — производная по времени; L_q, L_{qq} — коэффициенты Онзагера, X_q — термодинамические силы, вызывающие поток.

На основании зависимости (4.14) получаем для неравновесных систем следующий закон миграции жидкой фазы:

$$q = k_м \operatorname{grad} \Pi - \tau \dot{q}, \qquad (4.15)$$

где $\dot{q}$ — производная по времени.

Зависимость (4.15) показывает, что возмущение в системе распространяется с определенной скоростью. Если исчезнет градиент давления П, т. е. grad П = 0, то течение жидкости еще некоторое время будет продолжаться, и наоборот, при мгновенном увеличении градиента давления увеличение потока происходит с некоторым опозданием.

Если $\tau \to 0$, то из (4.15) получим (4.8). Таким образом, зависимость (4.8) — частный случай более общего закона (4.15). Исходя из изложенного выше, можно получить выражение баланса массы для одномерной задачи

$$-\frac{\partial q}{\partial x} = F(\Pi) \frac{\partial \Pi}{\partial t}. \qquad (4.16)$$

Представим уравнение (4.15) в дифференциальной форме

$$q = k_м \frac{\partial \Pi}{\partial x} - \frac{\partial q}{\partial t} \tau,$$

затем, следуя автору [114], возьмем производную по координате x и, сопоставив полученное уравнение с (4.16), найдем

$$-F(\Pi) \frac{\partial \Pi}{\partial t} = k_м \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 q}{\partial t \partial x} \tau. \qquad (4.17)$$

Из уравнения (4.16) следует

$$\frac{\partial^2 q}{\partial t \partial x} = -\acute{F}(\Pi) \left(\frac{\partial \Pi}{\partial t}\right)^2 - F(\Pi) \frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2},$$

где $\acute{F}(\Pi)$ — производная от функции $F(\Pi)$.

После подстановки этого выражения в (4.17) получаем уравнение миграции

$$\tau \dot{F}(\Pi)\left(\frac{\partial \Pi}{\partial t}\right)^2 + \tau F(\Pi)\frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} + F(\Pi)\frac{\partial \Pi}{\partial t} + k_м \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2} = 0. \quad (4.18)$$

Предложенное уравнение миграции, по нашему мнению, более точно описывает процесс переноса жидкой фазы в спеченной композиции, так как учитывает изменение потока субстанции при изменении градиента давления. Если время релаксации $\tau \to 0$, то уравнение (4.18) превращается в параболическое уравнение миграции (4.13).

2. Методы решения задач миграции расплавов металлов в композиционных телах

Согласно уравнениям (4.13) и (4.18) процесс миграции жидкой фазы в объеме композиционного тела описывается изменением давления миграции во времени и в пространстве. Измерив величину давления миграции в определенном элементарном объеме композиционного тела, из формулы (3.16) можно найти содержание в нем жидкой фазы. Чтобы решить конкретную задачу миграции жидкой фазы в композиционном теле, необходимо построить математическую модель изучаемого процесса. Математическая модель включает дифференциальное уравнение изучаемого процесса и систему уравнений, описывающую граничные и начальные условия [114].

Для решения уравнений миграции жидкой фазы (4.13), (4.18) и дифференциальных уравнений тепломассообмена могут быть применены одни и те же методы. Общность этих уравнений состоит в том, что они построены исходя из одинаковых законов, а именно: поток субстанции пропорционален градиенту потенциала, вызывающего этот поток. Под субстанцией подразумевается поток массы, энергии, импульса, а потенциалом является соответствующая интенсивная величина — давление, температура, химический потенциал, потенциал электрического поля и т. п. Вторым законом, положенным в основу уравнений миграции и тепломассообмена, является закон сохранения массы и энергии. Потенциалом, вызывающим поток жидкости в композиционном теле, служит давление миграции. На основании изложенного для решения задач миграции жидкой фазы может быть использован математический аппарат, разработанный применительно к нелинейным задачам тепломассообмена. В настоящее время имеются хорошо разработанные аналитические и численные методы решения таких задач. Наиболее полная классификация и ана-

лиз решения нелинейных задач тепломассообмена изложены в монографии [76]. Не останавливаясь подробно на всех разработанных методах решения нелинейных задач тепломассообмена, обоснуем целесообразность применения некоторых из них для решения задач миграции жидкой фазы в композиционном теле.

Методы решения задач математической физики разделяют на аналитические и численные. Одним из достоинств аналитических методов является решение, представленное в виде формулы. Это позволяет проанализировать влияние различных параметров на исследуемый процесс, выделить из них наиболее существенные, определить пути управления этим процессом. Указанные преимущества аналитических методов реализуются в том случае, если получено негромоздкое решение. Аналитические методы могут быть точными и приближенными. Точные аналитические методы разработаны в основном для решения линейных задач тепломассообмена. Это метод Фурье (разделения переменных), функций Грина, интегральных преобразований (Лапласа, Фурье, Меллина, Бесселя) [112, 169]. Если в процессе решения были сделаны определенные допущения — пренебрегли некоторыми членами разложения, наложили определенные условия на параметры, реализовали определенные зависимости, то полученное аналитическое решение является приближенным и требует оценки погрешности. Как правило, для решения нелинейных задач тепломассообмена применяют приближенные аналитические методы. Широкое применение получили вариационные методы Рица, Бубнова—Галеркина, Канторовича, Био и др. [16, 123, 199], а также метод взвешенных вычетов (коллокаций, моментов, интегральный) [22, 222]. Определенный интерес представляет метод итераций [114] и различные методы преобразования исходных уравнений в другие, например путем подстановки Больцмана, позволяющей преобразовать дифференциальное уравнение в частных производных в обыкновенные дифференциальные уравнения [169], а также метод подстановки Гудмэна [76].

Численные методы по своей природе бывают только приближенными. Эти методы позволяют найти для некоторых дискретных численных значений аргумента соответствующие значения функции. Если выбрать достаточно большое количество точек пространства, то, получив в каждой из них значение искомой функции, можно построить поле потенциала в этом пространстве. Применение современных ЭВМ для решения задач тепломассообмена численными методами позволяет построить поле потенциала с высокой точностью. Во

многих случаях относительная погрешность не превышает 1 %. В этом одно из практических преимуществ численных методов решения задач тепломассообмена. Для решения нелинейных задач применяются в основном два численных метода — метод конечных разностей, именуемый также методом сеток [150, 164], и метод прямых [93]. Выбор какого-либо из методов для решения конкретной задачи определяется целями и средствами исследования.

Процесс миграции жидкой фазы нашел применение при изготовлении спеченных композиционных изделий с переменным содержанием связующего металла, что позволило получить изделия с дифференцированными физико-механическими свойствами по объему [91, 96, 110]. Чтобы получить изделие с заданным распределением связующего металла по объему необходимо задать время миграции жидкой фазы, определить глубину изделия, охваченную структурными изменениями, степень этих изменений. Указанные параметры могут быть измерены с погрешностью до 15 %. Такая точность вполне допустима и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к композиционным изделиям с переменным содержанием связующего металла по объему. Более высокая точность решения задач миграции жидкой фазы в композиционных телах ограничивается не столько методами их решения, сколько методами экспериментального определения давления миграции. Таким образом, для решения задач миграции жидкой фазы в композиционных телах могут быть применены аналитические приближенные методы. Решения, полученные в виде формул, позволили проанализировать влияние различных параметров на изучаемый процесс и во многих случаях дополнить недостающие экспериментальные данные.

Перспективными аналитическими методами решения задач тепломассообмена признаны вариационные [77] В общем виде вариационные методы применяются для решения экстремальных задач, связанных с определением минимального или максимального значения некоторых величин. Задача в вариационной постановке сводится к нахождению такой функции параметров, которая обеспечивает стационарное состояние некоторого интеграла ($\delta I = 0$), выражающего потенциал — энергии, температуры, давления и т. п. [199]. Впервые вариационный метод был разработан применительно к определению равновесия механических систем. Необходимым и достаточным условием равновесия механической системы является минимум потенциальной энергии. Последующее развитие этот метод получил в термодинамике, где для определения равновесного состояния системы необходимо найти минимальное

значение термодинамического потенциала. Типичным примером использования вариационного принципа в термодинамике является вывод зависимости двугранного угла от значений межфазных поверхностных натяжений.

В настоящее время вариационные методы интенсивно развиваются применительно к решению задач тепломассообмена [16, 123, 199]. Используя результаты исследований [267], рассмотрим один из вариационных методов решения нелинейных задач тепломассообмена. Предположим, что имеется некоторый интеграл действия

$$\delta \iint L\left(t,\ T,\ \frac{\partial T}{\partial t},\ \frac{\partial T}{\partial x_i}\right) dV dt, \tag{4.19}$$

где функция Лагранжа

$$L = \left| C_T \frac{\tau}{2} \left(\frac{\partial T^2}{\partial t}\right) - \frac{k_T}{2} \sum_i \left(\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)^2 \right] \exp(t/\tau).$$

Интеграл (4.19) принимает минимальное значение в том случае, если функция Лагранжа удовлетворяет уравнению Эйлера—Лагранжа

$$\frac{\partial L}{\partial T} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial L}{\partial (\partial T/\partial t)} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial L}{\partial (\partial T/\partial x_i)} = 0. \tag{4.20}$$

После подстановки функции Лагранжа в уравнение (4.20) получим гиперболическое уравнение теплопроводности, описывающее нестационарное температурное поле [117]

$$C_T \tau \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + C_T \frac{\partial T}{\partial t} - k_T \nabla^2 T = 0.$$

Таким образом, интеграл (4.19) является вариационной формой записи дифференциального уравнения теплопроводности.

Рассмотрим общее нелинейное уравнение тепломассопереноса [117]

$$F(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla^2 T. \tag{4.21}$$

Выберем функцию Лагранжа в виде

$$L = \left[\frac{\tau}{2} F(T) \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)^2 - \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)^2\right] \exp(t/\tau). \tag{4.22}$$

После подстановки (4.22) в уравнение Эйлера—Лагранжа, деления на exp (t/τ) и перехода $\tau \to 0$ получим уравнение

(4.21). Этот пример свидетельствует о том, что предложенный вариационный принцип применим как для линейных, так и для нелинейных уравнений тепломассопереноса. Кроме указанной функции Лагранжа (4.22) могут быть использованы другие ее виды, например функция

$$L = \left[\frac{\tau}{2} F(T)\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)^2 + \frac{1}{2}\sum_i \left(\frac{\partial T^2}{\partial x_i}\right)\right] \exp(-t/\tau).$$

В отличие от (4.22) в новой функции при $\tau \to 0$ множитель $\exp(-t/\tau) \to 0$.

Метод решения нелинейных задач тепломассообмена, предложенный Вуяновичем [267], будет применен для решения некоторых задач миграции жидкой фазы в композиционных телах. В вариационных методах важно правильно выбрать класс функций, среди которых ищут решение задачи. Прежде всего пробная функция должна удовлетворять граничным условиям, начальные условия учитывают при определении решения в явном виде. Результаты выполненных экспериментальных исследований миграции расплавов металлов в композиционных телах являются основой для правильного выбора вида пробной функции.

3. Миграция расплава металла в полуограниченный стержень

Рассмотрим полуограниченный стержень, изготовленный из композиции тугоплавкая фаза — связующий металл. Выше температуры плавления связки в стержне имеется некоторое содержание жидкой фазы u_0 и действует исходное давление миграции Π_0. Приведем торец стержня в соприкосновение с расплавом металла. В результате действия давления миграции Π_0 расплав проникнет в стержень на глубину l, при этом давление в стержне на глубине l изменится и примет некоторое значение $\Pi(x, t)$. Принимаем, что изменение давления $\Pi(x, t)$ на глубине l описывается функцией

$$\Pi(x, t) = \Pi_0 \left(\frac{x}{l_t}\right)^{1,5}, \tag{4.23}$$

где l_t неизвестная функция времени.

Из определения функции l_t следует, что координата x изменяется от нуля до l_t, где l_t является подвижной границей, на которой всегда имеем постоянное значение давления миграции $\Pi(l, t) = \Pi_0$. Учитывая эту особенность, запишем для функции (4.23) следующие граничные условия:

$П(0, t) = 0$, $П(l, t) = П_0$. Начальные условия $П(x, 0) = П_0$ используются при определении функции l_t в явном виде.

Уравнение миграции жидкости в вариационной форме запишем в виде интеграла действия

$$\delta \int_0^t \int_0^l L[t, П, (\partial П/\partial t), (\partial П/\partial x)]\, dx dt; \qquad (4.24)$$

$$L = \left[\frac{\tau}{2}\left(\frac{\partial П}{\partial t}\right)^2 \exp(-CП) + \frac{k_м}{2u_e C}\left(\frac{\partial П}{\partial x}\right)^2\right] \exp(-t/\tau). \quad (4.25)$$

Условием стационарности интеграла (4.24) является уравнение Эйлера—Лагранжа. После подстановки в (4.25) производных из (4.23) интегрирования, затем подстановки (4.25) в уравнение Эйлера—Лагранжа и завершения варьирования, получаем уравнение

$$l_t \dot{l}_t = \frac{3}{4}\frac{k_м}{u_e C I}, \qquad (4.26)$$

где

$$I = \int_0^l \xi^3 \exp(-CП_0 \xi^{1,5})\, d\xi; \quad \xi = x/l_t.$$

Интегрирование полученного уравнения дает зависимость глубины проникновения расплава от времени

$$l_t = \sqrt{\frac{3}{2}\frac{k_м}{u_e C I} t}. \qquad (4.27)$$

Постоянную интегрирования определяем из начального условия, согласно которому при $t = 0$ $l_t = 0$, откуда x также равен нулю. Раскрывая неопределенность x/l_t, находим, что в начальный момент ($t = 0$) глубина проникновения жидкой фазы $l = 0$, $x = 0$, а давление миграции $П(x, 0) = П_0$.

Из выражения (4.26) следует прямая зависимость между скоростью движения жидкой фазы dl/dt и коэффициентом миграции $k_м$, в который входит коэффициент проницаемости $k_{пр}$. Увеличение коэффициента проницаемости при неизменном давлении миграции $П_0$ позволит интенсифицировать процесс миграции жидкой фазы. В спеченных композиционных материалах тугоплавкая фаза — жидкость увеличение коэффициента проницаемости может быть вызвано или возрастанием содержания жидкой фазы, что влечет уменьшение давления миграции и соответственно снижение потока жидкой фазы в спеченное тело, или увеличением размера частиц при

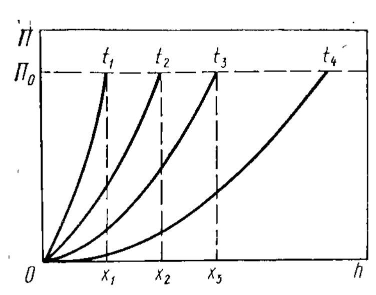


Рис. 55. Изменение давления миграции П по длине полуограниченного стержня.

постоянном содержании расплава металла. Увеличение размера тугоплавких частиц снижает их удельную поверхность и соответственно уменьшает давление миграции.

Вторым важным результатом, полученным из выражения (4.26), является обратная зависимость скорости движения жидкой фазы от глубины ее проникновения l. Решение (4.27) дает параболическую зависимость глубины проникновения жидкости от времени миграции, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. рис. 53).

Зависимости (4.23) и (4.27) являются решением задачи миграции жидкой фазы в полуограниченном стержне. Эти выражения позволяют найти распределение давления миграции в стержне в заданный момент времени на глубине l. Следует отметить, что выражения (4.23) и (4.27) не позволяют определить изменение давления миграции П во времени в заданной области пространства. Для построения временных зависимостей может быть использовано семейство кривых, представленных на рис. 55.

В практике производства композиционных изделий с переменным содержанием связующего металла по их объему необходимо знать глубину проникновения жидкости в изделие для заданного времени и характер изменения давления миграции на этой глубине, что позволяет, используя выражение (3.16), рассчитать распределение жидкой фазы в изделии. Эти задачи успешно решаются с помощью зависимостей (4.23) и (4.27). Индивидуальные свойства композиционных материалов учитывают коэффициенты $k_м$, u_e, C. Коэффициент миграции $k_м$ включает вязкость жидкости и проницаемость тугоплавкого скелета. Коэффициент C учитывает удельную поверхность тугоплавких частиц, их геометрическую форму, а также поверхностные энергии твердое тело — жидкость и твердое тело — твердое тело. Коэффициент u_e численно равен количеству жидкой фазы в композиции, при котором исчезает контактная поверхность твердое тело — твердое тело. Определенный практический интерес представляют условия, когда после достижения некоторого распределения жидкой фазы в теле на глубине l_0 его контакт с объемом жидкости прекращается и в дальнейшем протекает

выравнивание содержания жидкой фазы по объему. Граничные и начальные условия этой задачи следующие:

$$\Pi(0,\ t) = \Pi_t;\ \Pi(l,\ t) = \Pi_0;\ \Pi(x,\ 0) = \Pi(x), \qquad (4.28)$$

где $\Pi(x)$ — изменение давления миграции в теле на глубине l_0, Π_t — изменение давления миграции на границе $x = 0$, причем предполагается, что отсутствует контакт тела с жидкостью.

Время отсчета начинаем с момента прекращения контакта тела с жидкостью. В процессе распределения жидкой фазы по объему тела на его границе происходит изменение давления по неизвестной функции Π_t.

Поставленную задачу решим вариационным методом. Этот метод является наиболее эффективным при недостаточно четко определенных краевых условиях [199]. Воспользуемся функцией Лагранжа, которая применительно к поставленной задаче имеет вид

$$L = \left[\frac{\tau}{2}\exp(-C\Pi^*)\left(\frac{\partial\Pi^*}{\partial t}\right)^2 + \frac{k_м}{2u_e C}\left(\frac{\partial\Pi^*}{\partial x}\right)^2\right]\exp(-t/\tau), \qquad (4.29)$$

где $\Pi^* = \Pi_0 - \Pi(x,\ t)$.

Решение задачи ищем в классе функций

$$\Pi^* = (\Pi_0 - \Pi_t)\left(1 - \frac{x}{l_t}\right). \qquad (4.30)$$

Функция Π_t описывает изменение давления миграции на границе $x = 0$, а l_t — глубину проникновения жидкой фазы в тело. Функция (4.30) удовлетворяет граничным условиям (4.28), начальные условия реализуются при определении в явном виде функций Π_t и $l(t)$.

После подстановки в (4.29) соответствующих производных из (4.30) получаем интеграл действия

$$\delta I = \int_0^t\int_0^{l^*}\left\{\frac{\tau}{2}\left[(\Pi_0 - \Pi_t)^2\frac{x^2}{l_t^4}\dot{l}_t^2 + \left(1 - \frac{x}{l_t}\right)^2\dot{\Pi}_t^2 - 2\times\right.\right.$$

$$\left.\times(\Pi_0 - \Pi_t)\left(1 - \frac{x}{l_t}\right)\frac{x}{l_t^2}\dot{l}_t\dot{\Pi}_t\right]\exp C\left(-\Pi_0 + \Pi_t +\right.$$

$$\left.\left. + \Pi_0\frac{x}{l_t} - \Pi_t\frac{x}{l_t}\right) + \frac{k_м}{2u_e C}\left(\frac{\Pi_0 - \Pi_t}{l_t}\right)^2\right\}\exp(-t/\tau)\,dxdt,$$

где $\dot{l}_t$ и $\dot{\Pi}_t$ — производные по времени.

Последующее интегрирование, подстановка в уравнение Эйлера—Лагранжа и варьирование позволили получить систему уравнений

$$l_t \dot{l}_t = \frac{k_м}{u_e C} \Phi_1(t); \qquad (4.31)$$

$$\dot{\Pi}_t = \frac{k_м}{u_e C} \frac{\Pi_0 - \Pi_t}{l^2} \Phi_2(t),$$

где

$$\Phi_1 = (I_2 + I_3)/(I_1 I_2 - I_3^2), \quad \Phi_2 = (I_1 + I_3)/(I_1 I_2 - I_3^2);$$

$$I_1 = \int_0^1 \xi^2 \exp C(-\Pi_0 + \Pi_t + \Pi_0 \xi - \Pi_t \xi)\, d\xi;$$

$$I_2 = \int_0 (1 - \xi)^2 \exp C(-\Pi_0 + \Pi_t + \Pi_0 \xi - \Pi_t \xi)\, d\xi;$$

$$I_3 = \int_0^1 \xi(1 - \xi) \exp C(-\Pi_0 + \Pi_t + \Pi_0 \xi - \Pi_t \xi)\, d\xi;$$

$$\xi = x/l_t.$$

В уравнениях (4.31) функции $\Phi_1(t)$ и $\Phi_2(t)$ учитывают влияние нелинейности. Для практических целей система уравнений (4.31) может быть решена численным методом на ЭВМ при заданных значениях коэффициентов и параметров. Для аналитического анализа полученного решения необходимо линеаризовать уравнения (4.31), приняв для некоторых интервалов времени дискретные значения функций $\Phi_1(t) = \alpha_t$ и $\Phi_2(t) = \beta_t$. Для этих условий после интегрирования (4.31) имеем

$$\frac{l_t}{l_0} = \sqrt{1 + \frac{\alpha t}{K_5}}; \qquad (4.32)$$

$$\frac{\Pi_t}{\Pi_0} = 1 - \left(1 + \frac{\alpha t}{K_5}\right)^{-\frac{\beta}{2\alpha}}, \qquad (4.33)$$

где $K_5 = u_e C l_0^2 / 2k_м$, l_0 — начальная глубина проникновения жидкой фазы в тело до момента потери контакта с расплавом металла.

Необходимо отметить, что полученное аналитическое выражение (4.33) полностью соответствует физической интерпретации функции Π_t, а именно: при $t = 0$ $\Pi_t = 0$, при $t \to$

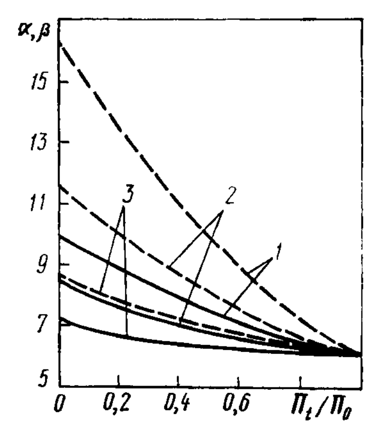
$\to \infty$ $П_t \to П_0$. Окончательное решение задачи представим в следующем виде:

$$\frac{П(x, t)}{П_0} = 1 + \left(1 + \frac{\alpha t}{K_5}\right)^{-\frac{\beta+\alpha}{2\alpha}} \frac{x}{l_0} - \left(1 + \frac{\alpha t}{K_5}\right)^{-\frac{\beta}{2\alpha}}. \quad (4.34)$$

Решение (4.34), как и рассмотренное выше, описывает изменение давления миграции в стержне на глубине l, при этом $x \leqslant l$. В выражении (4.34) появился новый параметр — глубина начального распределения l_0. Чтобы уяснить влияние параметра l_0 на процесс миграции жидкой фазы преобразуем зависимость (4.32) к виду

$$t = \frac{u_e C l_0^2}{2\alpha k_м}\left[\left(\frac{l}{l_0}\right)^2 - 1\right].$$

Полученное выражение показывает, что время, в течение которого жидкая фаза достигает глубины l, пропорционально квадрату параметра l_0, следовательно, чем больше величина l_0, тем больше требуется времени для достижения жидкостью заданной глубины l. Параметр l_0 можно рассматривать как некоторый инерционный фактор, замедляющий процесс миграции жидкой фазы в теле.



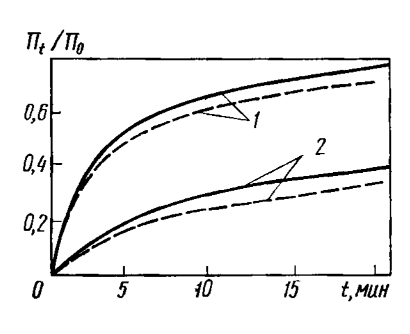


Рис. 56. Зависимость параметров α (сплошные кривые) и β (штриховые кривые) от соотношения величин $П_t/П_0$ для значений $СП_0$, равных соответственно 1,5 (*1*); 1,0 (*2*); 0,5 (*3*).

Рис. 57. Зависимость функции $П_t/П_0$ от времени миграции жидкой фазы в теле для значений $l_0 = 10$ мм (*1*) и $l_0 = 24$ мм (*2*):
сплошные кривые — расчетные значения; штриховые — экспериментальные данные.

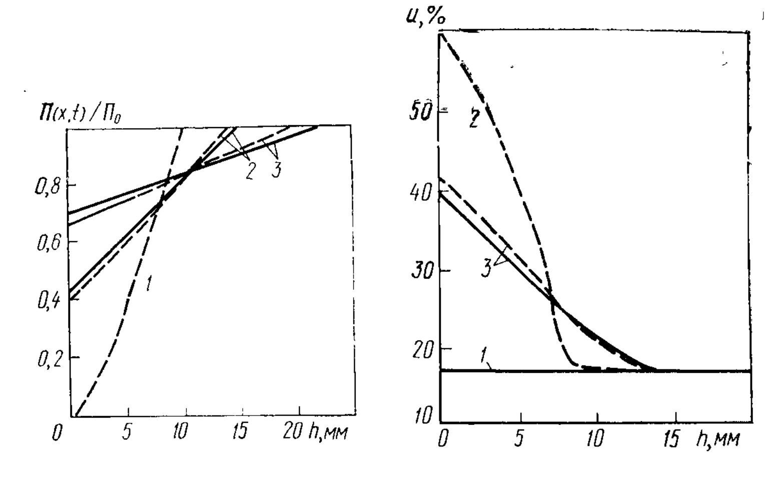


Рис. 58. Изменение функции П (x, t) /$П_0$ по длине образцов:
1 — начальное распределение давления в образцах; 2, 3 — после выдержек 3 и 13 мин соответственно; сплошные кривые — расчетные значения; штриховые — экспериментальные данные

Рис. 59. Распределение жидкой фазы по длине стержня в исходном состоянии (1), после контакта с расплавом кобальта в течение 3 мин (2) и после дополнительной выдержки вне контакта еще 3 мин (3):
сплошные линии — расчетные значения; штриховые — экспериментальные данные.

Проанализируем, в каких пределах изменяются величины α и β. Для этой цели необходимо вычислить интегралы I_1, I_2, I_3 при различных значениях величин $П_0$, C и $П_t$. Зависимости величин α и β от значения безразмерного параметра $П_t/П_0$ представлены на рис. 56.

Экспериментальная проверка зависимостей (4.32), (4.33), (4.34) проводилась в исследованиях по кинетике проникновения расплава кобальта, насыщенного углеродом и вольфрамом, в твердые сплавы WC—Co. Для сплава ВК8 имеем следующие значения коэффициентов: $k_м = 5,8 \cdot 10^{-14}$ м^4/Нс; $C = 2,5 \cdot 10^{-6}$ м^3/Дж, $u_e = 0,6$.

Полученные данные (рис. 57, 58, 59) хорошо согласуются с аналитическими решениями поставленной задачи. Из зависимости (4.34) можно получить значения давления П в заданный момент времени на глубине l. Зная величину П, на основании выражения (3.16) нетрудно рассчитать соответствующее содержание жидкой фазы u в любом сечении стержня (рис. 59). Результаты решения задач миграции жидкой фазы в полуограниченном стержне явились базой для разработки

технологических процессов получения композиционных изделий с переменным содержанием связующего металла по объему. Зависимости (4.23), (4.27), (4.32), (4.33), (4.34) позволяют оценить скорость миграции расплава металла, характер его распределения, глубину миграции и т. п. в спеченные композиционные изделия преимущественно в условиях проникновения расплава через плоскую поверхность изделия. Чтобы описать процесс миграции жидкой фазы в объеме сложных по форме тел, необходимо на первом этапе получить решение задач миграции расплавов металлов в сферических и цилиндрических телах.

4. Миграция расплава металла в сферические и цилиндрические композиционные тела

Процесс миграции жидкой фазы в шаре и цилиндре можно условно разделить на два этапа. На первом этапе жидкость проникает в тело до его центра, при этом ее содержание в центре не изменяется. На втором этапе происходит увеличение содержания жидкой фазы во всем объеме тела, в том числе и в центре. В настоящей работе рассмотрен только первый этап миграции жидкой фазы, который является основой технологических процессов получения спеченных композиционных изделий с переменным содержанием связующего металла по объему.

Миграция жидкой фазы в шаре описывается уравнением

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} \exp(-C\Pi) = \frac{k_м}{u_e C}\left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial \Pi}{\partial r}\right), \tag{4.35}$$

где r — переменный радиус.

Рассмотрим процесс при следующих граничных и начальных условиях:

$$\Pi(R;\ t) = 0; \quad \Pi(r,\ 0) = \Pi_0. \tag{4.36}$$

Если ввести новые переменные $x = R - r$, $\tilde{\Pi} = \Pi\,(R - x)$, то уравнение (4.35) преобразуется к виду

$$\frac{\partial \tilde{\Pi}}{\partial t} \exp\left(-\frac{C\tilde{\Pi}}{R - x}\right) = \frac{k_м}{u_e C}\frac{\partial^2 \tilde{\Pi}}{\partial x^2}.$$

Задачу миграции жидкой фазы в шаре решим вариационным методом. Решение ищем в классе функций

$$\tilde{\Pi} = \Pi_0\,(R - x)\left[2\frac{x}{l_t} - \left(\frac{x}{l_t}\right)^{\chi}\right], \tag{4.37}$$

χ — показатель степени.

Следует отметить, что семейство функций (4.37) может удовлетворительно описать только первый этап миграции жидкости в шаре. Функция (4.37) удовлетворяет граничным условиям (4.36), начальные условия реализуются при определении постоянной интегрирования.

Запишем интеграл действия

$$\delta \int_0^t \int_0^l L\,[t,\ \tilde{\Pi},\ (\partial\tilde{\Pi}/\partial t),\ (\partial\bar{\Pi}/\partial x)]\,dx\,dt,$$

где функция Лагранжа имеет вид

$$L = \left[\frac{\tau}{2}\left(\frac{\partial\tilde{\Pi}}{\partial t}\right)\exp\left(-\frac{C\tilde{\Pi}}{R-x}\right) + \frac{k_{\text{м}}}{2u_e C}\left(\frac{\partial\tilde{\Pi}}{\partial x}\right)^2\right]\exp\left(-t/\tau\right). \quad (4.38)$$

Условием стационарности интеграла является уравнение Эйлера—Лагранжа. После подстановки в (4.38) соответствующих производных из (4.37), интегрирования, затем подстановки (4.38) в уравнения Эйлéра—Лагранжа и завершения варьирования получили уравнение

$$\dot{l}\left(\frac{R^2}{l}I_1 + RI_2 + lI_3\right) = -\frac{k_{\text{м}}}{2u_e C}\left(K_6 + \frac{R}{l}K_7 + \frac{R^2}{l^2}K_8\right), \quad (4.39)$$

где $\dot{l}$ — производная по времени t;

$$I_1 = \int_0^1 (4\xi^2 + \chi^2\xi^{2\chi} - 4\chi\xi^{\chi+1})\exp C\Pi_0\xi\,(\xi^{\chi-1} - 2)\,d\xi;$$

$$I_2 = \int_0^1 (-8\xi^3 - 2\chi^2\xi^{2\chi+1} + 8\chi\xi^{\chi+2})\exp C\Pi_0\xi\,(\xi^{\chi-1} - 2)\,d\xi;$$

$$I_3 = \int_0^1 (4\xi^4 + \chi^2\xi^{2\chi+2} - 4\chi\xi^{\chi+3})\exp C\Pi_0\xi\,(\xi^{\chi-1} - 2)\,d\xi;$$

$$K_6 = -\frac{32}{3} - \frac{2\chi(\chi+1)^2}{2\chi+1} + \frac{8(\chi+1)^2}{\chi+2};$$

$$K_7 = 16 - 4(\chi+1) - 8\chi + 2\chi(\chi+1);$$

$$K_8 = 4(\chi+1) - 8 - \frac{2\chi^3}{2\chi-1}.$$

Введя переменную $l/R = \xi_R$, уравнение (4.39) преобразуем к виду

$$\xi_R\dot{\xi}_R\frac{I_1 + I_2\xi_R + I_3\xi_R^2}{K_6\xi_R^2 + K_7\xi_R + K_6} = -\frac{k_{\text{м}}}{2u_e CR^2}.$$

После интегрирования получим

$$E_1\xi_R^2 + E_2\xi_R + E_3 \ln\left|\frac{K_6\xi_R^2 + K_7\xi_R + K_8}{K_8}\right| +$$
$$+ E_4\left(\operatorname{arctg}\frac{2K_6\xi_2 + K_7}{\sqrt{4K_6K_8 - K_7^2}} - \operatorname{arctg}\frac{K_7}{\sqrt{4K_6K_8 - K_7^2}}\right) = -\frac{k_м}{2u_eCR^2}t, \tag{4.40}$$

где

$$E_1 = I_3/2K_6; \quad E_2 = (K_6I_2 - K_7I_3)/K_6^2,$$
$$E_3 = (K_6^2I_1 - K_6K_8I_3 - K_6K_7I_2 + K_7^2I_3)/2K_6^3,$$
$$E_4 = (K_6K_7^2I_2 - 2K_6^2K_8I_2 - K_7^3I_3 + 3K_6K_7K_8I_3 -$$
$$- K_6^2K_7I_1)/K_6^3\sqrt{4K_6K_8 - K_7^2}.$$

Постоянную интегрирования определили из начального условия, согласно которому при $t = 0$ $\xi_R = 0$. Зная глубину проникновения ξ_R, из (4.40) находим время миграции жидкой фазы в шар. Для практических целей иногда необходимо решать обратную задачу — задаваясь временем, определить глубину проникновения жидкости в шар. Зависимость (4.40) в явном виде не позволяет определить функцию $\xi_R = f(t)$ и требует для конкретных условий специального исследования, чтобы установить однозначность и монотонность зависимости (4.40) в области значений $0 \leqslant \xi_R \leqslant 1$.

С учетом (4.40) решение задачи в безразмерных параметрах можно записать в виде

$$\frac{\Pi}{\Pi_0} = 2\frac{1-\varkappa}{\xi_R} - \left(\frac{1-\varkappa}{\xi_R}\right)^{\chi}, \tag{4.41}$$

где $\varkappa = r/R$.

Выражение (4.41) является приближенным решением задачи миграции жидкой фазы в шар. В этом выражении произвольным параметром остался показатель χ. Для нахождения значения χ необходимо, чтобы было известно время t полного проникновения жидкой фазы в шар на глубину $\xi_R = 1$. После подстановки этих значений в (4.40) можно подобрать такое значение χ, при котором зависимость (4.40) превратится в тождество.

Миграция жидкой фазы в цилиндрическом теле описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} \exp(-C\Pi) = \frac{k_{\text{м}}}{u_e C}\left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2} - \frac{1}{R-x}\frac{\partial \Pi}{\partial x}\right).$$

Здесь, как и в предыдущей задаче, $x = R - r$.

Для подобных уравнений функция Лагранжа имеет следующий вид [30]:

$$L = \left[\frac{\tau}{2}\left(\frac{\partial \Pi}{\partial t}\right)^2 (R-x)\exp(-C\Pi) - \frac{k_{\text{м}}}{2u_e C}\left(\frac{\partial \Pi}{\partial x}\right)^2 (R-x)\right]\exp(t/\tau).$$

Как и в предыдущей задаче, решение ищем в классе функций

$$\Pi = \Pi_0\left[2\frac{x}{l_t} - \left(\frac{x}{l_t}\right)^{\chi}\right]$$

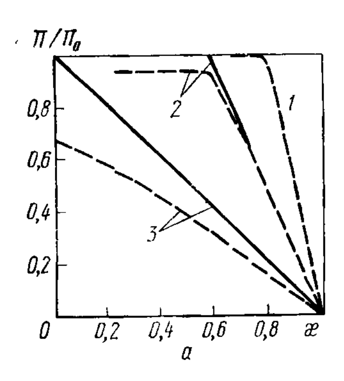
при граничных и начальных условиях $\Pi(0, t) = 0$, $\Pi(x, 0) = \Pi_0$, соответствующих миграции жидкой фазы через боковую поверхность в неограниченный цилиндр.

Выполнив аналогичную последовательность математических преобразований, получили функциональную зависимость между величинами t и ξ_R:

$$E_5\xi_R^2 + E_6\xi_R + E_7 \ln\left|\frac{K_8}{K_8 + K_9\xi_R}\right| = -\frac{k_{\text{м}}}{2u_e C I_1 R^2}t,$$

где $E_5 = -0{,}5K_9$; $E_6 = (K_9 + K_8)/K_9^2$; $E_7 = (K_8K_9 + K_8^2)/K_9$; $K_9 = (\chi - 2)^2$.

Функция (4.41) является приближенным решением задачи миграции жидкой фазы в сферические композиционные тела. Чтобы оценить точность метода, а также проверить адекватность математической модели, провели экспериментальную проверку полученного решения. Экспериментальные исследования были выполнены на сферических образцах диаметром 20 мм. Образцы изготовили из твердого сплава ВК6 (5,9 % Co, 94,1 % WC, по массе). В вакуумной печи при остаточном давлении 1,5 Па образцы нагревали до температуры 1370 °С, затем их погружали в расплав кобальта, насыщенный углеродом и вольфрамом. Время контакта образцов с расплавом кобальта составляло 50, 90, 120, 150, 180 и 240 с. Образцы охлаждали вместе с печью. Опытным путем установили, что время полного проникновения жидкого расплава кобальта в сферические образцы равно 4 мин. Этому времени соответствует показатель степени $\chi = 1$.



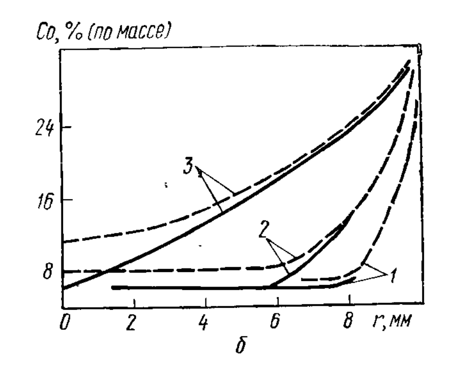


Рис. 60. Зависимость изменения давления миграции от параметра $\varkappa$ (*а*) и распределение кобальта по сечению образцов (*б*) при контакте последних с расплавом кобальта в течение 50 с (*1*), 2 мин (*2*) и 4 мин(*3*): сплошные линии — расчетные значения; штриховые — экспериментальные данные.

Анализ теоретических и экспериментальных исследований (рис. 60) показывает, что расчетные значения хорошо согласуются с опытными данными для $\varkappa = 0{,}5 \div 1{,}0$, а для 50 с расчетные и экспериментальные значения совпадают. При больших глубинах проникновения жидкой фазы, которым соответствуют значения $\varkappa < 0{,}5$ расхождения между экспериментальными и расчетными значениями увеличиваются. Это объясняется тем, что на массоперенос жидкой фазы в объеме тела определенное влияние оказывают условия ее охлаждения и кристаллизации. В период охлаждения сферических образцов продолжался процесс миграции жидкой фазы до момента ее затвердевания по всему объему тела. По-видимому, скорость миграции расплава кобальта была выше скорости движения фронта кристаллизации, в результате чего расплав кобальта достиг центральной части образцов до момента ее полного затвердевания.

При построении математической модели указанный эффект не был учтен, что явилось причиной некоторого расхождения экспериментальных и теоретических результатов. Чтобы увеличить точность получаемых данных при расчете содержания связующего металла в объеме образцов для значений $\varkappa < 0{,}5$ в выражение (4.41) целесообразно ввести поправку, учитывающую массоперенос жидкой фазы в процессе ее кристаллизации. Однако для практических целей достаточно применение зависимости (4.41) без введения каких-либо поправок.

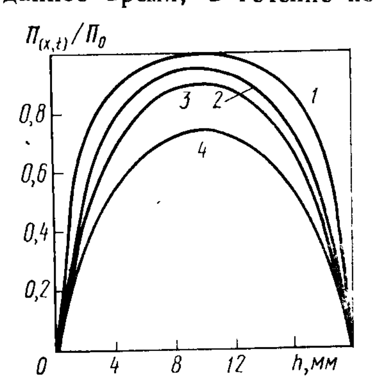
5. Миграция расплава металла в неограниченную пластину, параллелепипед

Рассмотренные выше задачи миграции жидкой фазы в полуограниченный стержень, шар и цилиндр сводились к решению одномерной задачи. Это позволило применить аналитические приближенные методы их решения. В данном параграфе изложены результаты численного решения трехмерной задачи — миграции жидкой фазы в объеме параллелепипеда. Чтобы уяснить некоторые особенности процесса миграции жидкой фазы в объеме параллелепипеда, рассмотрим более простую модель — миграцию жидкой фазы через боковую поверхность в бесконечную пластину, ограниченную двумя параллельными поверхностями X_1 и $-X_1$ при следующих граничных и начальных условиях:

$$\Pi(\pm X_1,\ t) = 0;\ \Pi(x,\ 0) = \Pi_0,$$

где Π_0 — начальное давление миграции в пластине.

Указанные условия означают, что рассматриваемую пластину окунули в расплав кобальта и выдерживали заданное время, в течение ко-



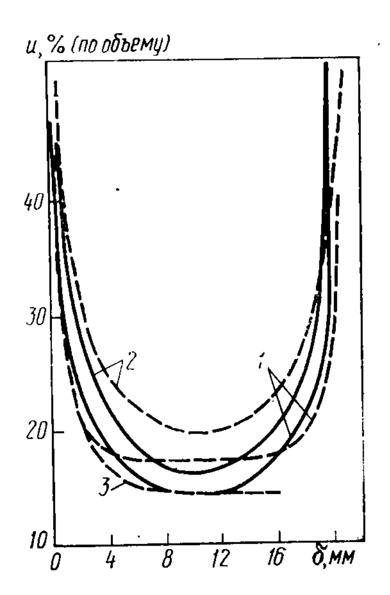


Рис. 61. Распределение давления миграции в неограниченной пластине при различных выдержках:

1 — 1,5 мин; *2* — 3 мин; *3* — 5 мин; *4* — 10 мин.

Рис. 62. Распределение жидкой фазы *u* в неограниченной пластине после выдержки 1,5 мин (*1*) и 3 мин (*2*) и распределение содержания жидкой фазы в полубесконечном стержне после 1,5 мин (*3*):

сплошные кривые — расчетные значения; штриховые — экспериментальные данные.

торого жидкий кобальт проникал через боковую поверхность в пластину. В результате миграции расплава металла в пластине увеличилось содержание жидкой фазы и соответственно уменьшилось давление миграции П. На рис. 61 показано поле давлений, возникшее в пластине после миграции расплава кобальта, а на рис. 62 — изменение содержания жидкой фазы по толщине пластины. В экспериментальных исследованиях процесс миграции расплава кобальта изучали на пластинах размерами 60 × 50 × 20 мм, изготовленных из композиции ВК6. Расплав кобальта, насыщенный углеродом и вольфрамом, проникал в пластину через боковые грани 60 × 50 мм в течение 1,5; и 3 и 5 мин, после чего пластины вместе с печью охлаждали со скоростью 1 град/с. В центральной части пластин перпендикулярно к боковым граням, через которые проникал расплав кобальта, вырезали образцы и рентгеноспектральным методом исследовали распределение содержания связующего металла вдоль них. Для сопоставления опытных данных о миграции расплава кобальта в пластинах и в полубесконечном стержне в печи одновременно с пластинами были размещены образцы размером 5 × 8 × 35 мм, в которые расплав кобальта проникал через грань 5 × 8 мм по схеме миграции жидкой фазы в полубесконечный стержень. Распределение кобальта по длине стержней показано иа рис. 62 кривой *3*. Необходимо обратить внимание на то, что в отличие от стержней в центральной части пластин при малых выдержках (1,5 мин) на глубине 10 мм зафиксировано повышенное содержание связующего металла. В полубесконечный стержень за 1,5 мин расплав кобальта проник только на глубину 6 мм. Отмеченное отклонение содержания кобальта в пластине и в образце размером 5 × × 8 × 35 мм, по нашему мнению, вызвано различными условиями их охлаждения. Отвод тепла из стержня через обе боковые поверхности 8 × 35 мм позволил практически мгновенно зафиксировать распределение связующего металла по его длине. В массивных пластинах так же, как и в сферических образцах, кристаллизация жидкой фазы продолжалась более длительное время. В период охлаждения пластин процесс миграции жидкой фазы протекал до момента ее затвердевания по всему объему тела. В целом наблюдается

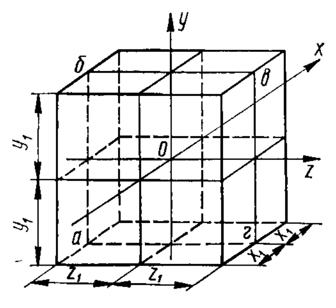


Рис. 63. Миграция жидкой фазы в параллелепипеде.

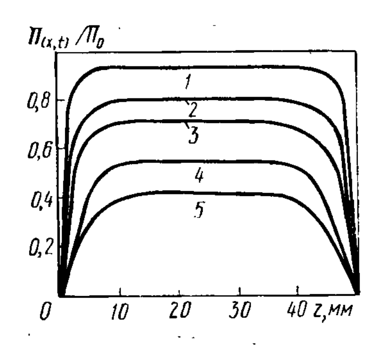
удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных. Исследования, выполненные на пластинах показывают, что расчетным путем можно найти распределение кобальта с точностью, достаточной для практических целей.

Распределение жидкой фазы в параллелепипеде (рис. 63) было решено для следующих начальных и граничных условий:

$$П(x,\ y,\ z,\ 0) = П_0;\ П(\pm X_1,\ y,\ z,\ t) = 0;$$
$$П(x,\ \pm Y_1,\ z,\ t) = 0;\ П(x,\ y,\ \pm Z_1,\ t) = 0.$$

Эти условия означают, что расплав металла проникает по всем граням параллелепипеда. Установлено, что изобарные поверхности симметричны относительно центральных осей параллелепипеда. Об изменении полей давлений во времени можно судить по данным, представленным на рис. 64, где показано изменение давления миграции П во времени в плоскости *абвг* по оси z (см. рис. 63).

Из данных, представленных на рис. 64, следует, что в центральной области параллелепипеда наблюдается уменьшение давления миграции при любых выдержках. Уменьшение давления миграции свидетельствует о повышении содержания жидкой фазы. Так, после выдержки 30 с в центре параллелепипеда объемное содержание жидкой фазы увеличилось на 1 %. Центральная область параллелепипеда удалена от ближайшей грани, контактирующей с расплавом, на 10 мм. Из этих данных следует, что скорость движения жидкости составляет 0,33 мм/с. Это в пять раз превышает полученные ранее экспериментальные данные по скорости движения расплава кобальта в композиции WC—Co. Указанные различия в скорости миграции жидкости между экспериментальными и расчетными данными вызваны упрощениями, принятыми при выводе уравнения (4.13). Согласно закону миграции (4.8) какое-либо изменение градиента давления вызывает мгновенное изменение потока жидкости, т. е. реализуется принцип мгновенного действия источника интенсивной величины. В действительности нарастание или убыль потока жидкой фазы происходит в течение определенного промежутка времени. Чтобы учесть инерционный фактор в зависимости (4.8), необходимо ввести время релаксации. Принцип мгновенного действия вносит в решение задачи погрешность, которая выражается в увеличении содержания жидкости в центральной области параллелепипеда. Тем не менее, при расчете содержания жидкости в объеме параллелепипеда получаем незначительное отклонение расчетных и экспериментальных данных. Относительная величина погрешности обычно не превы-



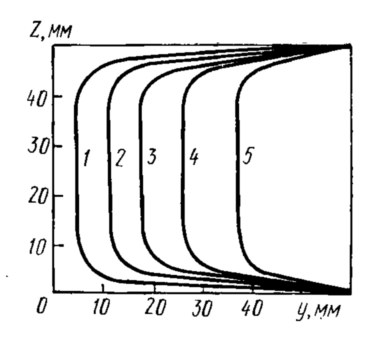


Рис. 64. Изменение давления миграции П по длине координаты z при различных выдержках:

1 — 0,5 мин; *2* — 1,5 мин; *3* — 2 мин; *4* — 4 мин; *5* — 6 мин.

Рис. 65. Распределение изобар по сечению *а*, *б*, *в*, *г* параллелепипеда с одной изолированной гранью после выдержки 2 мин:

1 — $П/П_0 = 0{,}6$; *2* — $П/П_0 = 0{,}7$; *3* — $П/П_0 = 0{,}83$; *4* — $П/П_0 = 0{,}92$; *5* — $П/П_0 = 0{,}96$.

шает 5—10 %. Это объясняется тем, что в реальных условиях в центральной области параллелепипеда также происходит некоторое увеличение содержания жидкой фазы, обусловленное условиями охлаждения и кристаллизацией расплава кобальта в объеме параллелепипеда, описанными выше применительно к пластинам. Определенный практический интерес представляет распределение жидкой фазы в параллелепипеде с одной гранью, изолированной от расплава. Граничные и начальные условия для этой задачи имеют следующий вид:

$$П(x,\ y,\ z,\ 0) = П_0;\ П(\pm X_1,\ y,\ z,\ t) = 0;$$
$$П(x,\ Y_1,\ z,\ t) = П_0;\ П(x,\ -Y_1,\ z,\ t) = 0;$$
$$П(x,\ y,\ \pm Z_1,\ t) = 0.$$

Распределение изобар (рис. 65) свидетельствует об асимметричном поле давлений. В этих параллелепипедах представляется возможным создавать высокие градиенты содержания связующего металла по их объему и таким путем получать соответствующие дифференцированные физико-механические свойства.

6. Массоперенос расплавов диффузией и миграцией

В практике изготовления спеченных композиционных изделий с переменным содержанием связующего металла по объему применяют расплавы металлов, состав которых отличается

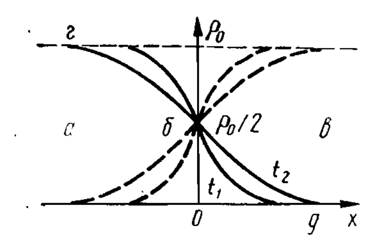
от состава жидкой фазы и изделия. В таких изделиях одновременно с процессом миграции расплава металла происходит взаимная диффузия компонентов.

Исследования массопереноса никеля и кобальта в контактирующих образцах WC—Co/WC—Ni и TiC—Co/TiC—Ni, рассмотренные в первой главе, показывают, что доля каждого из механизмов переноса, миграцией или диффузией, одинакова и пренебрежение каким-либо из указанных видов массопереноса недопустимо. В этой связи определенный интерес с позиций феноменологической теории представляет рассмотрение совместного массопереноса жидких металлов диффузией и миграцией. Массоперенос диффузией рассмотрим на такой модели. Предположим, что имеется два полуограниченных стержня, изготовленных из композиций. В первом из них в жидкой фазе содержится концентрация ρ_a компонента a, и во втором — концентрация ρ_b компонента b. В момент соприкосновения двух стержней начался процесс взаимной диффузии компонентов a и b. В дальнейшем стержень, содержащий компонент a, будем именовать также полупространством a, а стержень с компонентом b — полупространством b. Принимаем, что коэффициенты взаимной диффузии компонентов a и b равны, $D_a = D_b$, компоненты a и b не влияют на диффузию каждого из них, начальные концентрации компонентов a и b в соответствующих стержнях также равны $\rho_a = \rho_b = \rho_0$. Рассмотрим диффузию компонента a в полуограниченный образец $0 < x < \infty$ с нулевой начальной концентрацией $\rho_a(x, 0) = 0$ из другого полуограниченного образца $-\infty < x < 0$ с начальной концентрацией ρ_0.

Распределение компонента a в контактирующих образцах показано на рис. 66. Все кривые распределения компонента a для времени t_1, t_2, t_3, ..., t_n проходят через центр симметрии на оси $x = 0$, равный $\rho_0/2$. Используя это свойство, проблему распределения компонента a в контактирующих стержнях можно разделить на две более простые задачи. Диффузию компонента a в полупространстве b рассмотрим при граничном условии $\rho(0, t) = \rho_0/2$ и начальном $\rho(x, 0) = 0$. Решение дифференциального уравнения диффузии $\frac{\partial \rho_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 \rho_a}{\partial x^2}$ при указанных граничных и начальных условиях для полупространства b имеет вид [17]

$$\rho_a(x, t) = \frac{\rho_0}{2}\left(1 - \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{D_a t}}\right). \tag{4.42}$$

Это выражение описывает изменение концентрации компонента a на кривой *бд* (рис. 66). В полупространстве a распре-



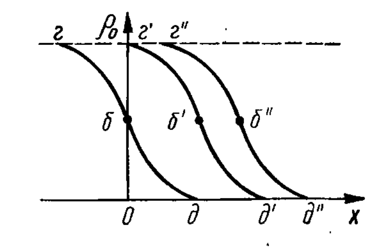


Рис. 66. Изменение концентрации компонентов a (сплошные кривые) и b (штриховые) по длине полуограниченных стержней.

Рис. 67. Изменение концентрации компонента a в полуограниченном стержне при совместном массопереносе миграцией и диффузией.

деление компонента описывается кривой *бг*, которая симметрична кривой *бд* относительно точки *б*. Распределение компонента a в полупространстве a описывается выражением

$$\rho_a(-x, t) = \frac{\rho_0}{2}\left(1 + \operatorname{erf}\frac{|x|}{2\sqrt{D_a t}}\right). \tag{4.43}$$

Распределение компонента b является зеркальным отражением распределения компонента a относительно оси $x = 0$ (рис. 66) и с учетом направления координаты описывается такими же выражениями.

Предположим, что одновременно с диффузией начался процесс миграции жидкой фазы из полупространства a в полупространство b. Миграция расплава металла представляет собой конвективный поток жидкости, который движется со скоростью

$$\mathscr{V}_{\text{м}} = k_e t^{-0,5}, \tag{4.44}$$

где k_e — коэффициент, включающий в себя коэффициенты, характеризующие процесс миграции жидкой фазы, а именно: $k_{\text{м}}$, u_e, C.

Выражение (4.44) и расшифровка коэффициента k_e могут быть получены непосредственно из зависимости (4.27). В результате течения жидкости все точки кривой *гбд* распределения компонента a (рис. 67) будут смещаться в полупространство b со скоростью $\mathscr{V}_{\text{м}} = k_e t^{-0,5}$ и через некоторое время t_1 примут новое положение *г' б' д'* (рис. 67). Чтобы определить распределение компонента a достаточно найти его распределение через время t_1, приняв $\mathscr{V}_{\text{м}} = 0$ и затем сместить все точки кривой распределения на расстояние $\mathscr{V}_{\text{м}} t_1$.

Диффузия компонента в движущейся среде описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 \rho_a}{\partial x^2} - \frac{\partial (\mathcal{V} \rho_a)}{\partial x}.$$

Здесь член $\partial (\mathcal{V} \rho_a)/\partial x$ учитывает перенос массы конвективным потоком со скоростью $\mathcal{V}$.

Применительно к процессу миграции жидкой фазы уравнение диффузии запишем в виде

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 \rho_a}{\partial x^2} - k_e t^{-0,5} \frac{\partial \rho_a}{\partial x}.$$

Это уравнение заменой $\zeta = x - 2k_e t^{0,5}$ приводится к известному уравнению диффузии

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 \rho_a}{\partial \zeta^2}.$$

Следовательно, для описания совместного процесса диффузии и миграции могут быть использованы выражения (4.42) и (4.43). После введения в (4.42) выражения $\zeta = x - 2k_e t^{0,5}$ получили зависимость, описываемую кривой *б′ д′* (см. рис. 67)

$$\rho_a(x, t) = \frac{\rho_0}{2}\left(1 - \operatorname{erf}\frac{x - 2k_e t^{0,5}}{2\sqrt{D_a t}}\right). \qquad (4.45)$$

Участок кривой *б′г′* описывается выражением

$$\rho_a(x, t) = \frac{\rho_0}{2}\left(1 + \operatorname{erf}\frac{2k_e t^{0,5} - x}{2\sqrt{D_a t}}\right). \qquad (4.46)$$

Все изложенные рассуждения справедливы также в отношении распределения компонента b.

В зависимости от соотношения скорости диффузии $\mathcal{V}_д$ и скорости миграции $\mathcal{V}_м$ в контактирующих образцах будет наблюдаться различный характер распределения компонентов. Для условий, в которых $\mathcal{V}_м \gg \mathcal{V}_д$, компонент b вообще не проникает в полупространство a, при этом в полупространстве образуется зона *I* (рис. 68), в которой отсутствует компонент b. Потоком жидкости компонент b выносится в более глубокие слои. Такую закономерность распределения элементов мы наблюдали в образцах WC—Co, контактировавших с образцами из композиции WC—Ni (см. рис. 2), а также с расплавом никеля, меди, железа (см. рис. 13, 15). В рассматриваемой модели совместного массопереноса расплава металла диффузией и миграцией не учитывается накопление жидкой фазы в слоях образца. В связи с этим предложенные

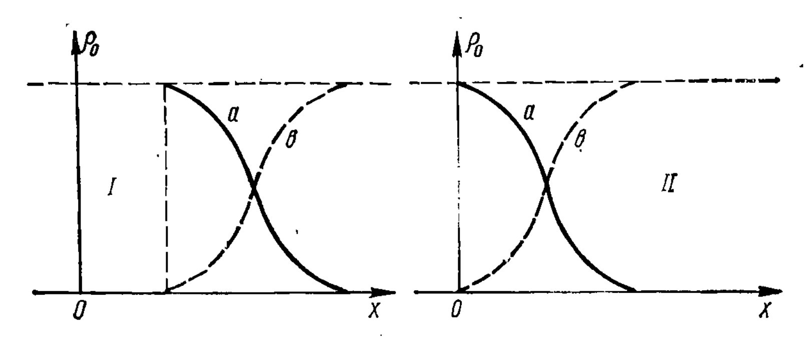


Рис. 68. Изменение концентрации компонентов *a* и *b* в полуограниченном стержне при $\mathscr{V}_м > \mathscr{V}_д$ (*I*), $\mathscr{V}_м \ll \mathscr{V}_д$ (*II*).

решения (4.45) и (4.46) не позволяют учесть образование в полупространстве концентрации $\rho_b > \rho_0$. В действительности, такое явление имеет место, например в композиции WC—Co, когда содержание кобальта в области *b* превышает его исходное содержание в образце (см. рис. 2, 13, 14). В целом рассмотренная модель дает удовлетворительные результаты при определении глубины проникновения компонентов, ширины зоны, несодержащей компонента *b*, и может быть использована в качестве приближенной оценки характера распределения элементов в композиционных телах. Точность результатов, получаемых на основании рассмотренной модели совместного массопереноса расплавов металлов миграцией и диффузией, значительно повышается при $\mathscr{V}_м \approx \mathscr{V}_д$. Характер распределения компонентов в этих условиях представлен на рис. 68 (зона *II*). Такое распределение элементов было установлено для композиций TiC — Co/TiC — Ni (см. рис. 31). Если $\mathscr{V}_м \leqslant \mathscr{V}_д$, то процессом миграции можно пренебречь и рассматривать массоперенос только диффузией. Одним из примеров указанного процесса является проникновение меди в композицию Cr_3C_2—Ni.

7. Массоперенос расплавов миграцией и пропиткой

В спеченных композиционных телах, имеющих открытые поры, возможен совместный массоперенос расплавов металлов миграцией и пропиткой. В рассматриваемых телах можно выделить компактную часть, состоящую только из тугоплавких частиц и жидкости, и газообразную — непосредственно поры, стенки которых образует указанный компактный материал. Между этими частями спеченного пористого тела происходит

перераспределение жидкой фазы. Для упрощения изложения в дальнейшем будем придерживаться следующих определений. Под спеченным пористым телом будем подразумевать тело, полученное спеканием тугоплавких частиц и связующего металла, имеющее открытые поры, которые могут заполняться жидкостью. Объем спеченного тела, состоящий только из тугоплавких частиц и расплава металла, определим понятием компактная композиция. В последующем тексте будут использованы сокращенные определения — спеченное тело и композиция, под которыми будем подразумевать указанные выше понятия.

Согласно термодинамическим исследованиям, поры в спеченных телах могут быть устойчивыми ($P_к <$ П) и неустойчивыми ($P_к >$ П). С этих позиций и представляется целесообразным проанализировать массоперенос расплавов металлов в спеченных пористых телах.

Массоперенос жидких металлов в спеченных телах с неустойчивыми порами. Под действием капиллярного давления неустойчивые поры заполняются жидким металлом, мигрирующим из компактной композиции. В процессе миграции происходит перегруппировка тугоплавких частиц, в результате чего образуется более плотная их упаковка и освобождается некоторый объем жидкости, который поступает в поры. Перегруппировка тугоплавких частиц происходит как путем их перекристаллизации через жидкую фазу, так и механическим перемещением вследствие пластического течения материала, вызываемого действием капиллярных сил. Если прочность тугоплавкого скелета превосходит действие капиллярных сил и процесс перекристаллизации частиц протекает медленно, то термодинамически неустойчивые поры могут некоторое время существовать в спеченном теле. После соприкосновения такого тела с дополнительным расплавом металла последний под действием капиллярных сил проникает в поры. В рассмотренных условиях расплав металла поступает в неустойчивую пору из компактной композиции по механизму миграции и пропиткой из контактирующего объема металла. Чтобы исключить диффузионный перенос компонентов, а также растворение тугоплавкого скелета в период пропитки, принимаем, что контактирующий с телом расплав металла идентичен по составу жидкой фазе композиции, процесс пропитки осуществляется при постоянном давлении и температуре во всем объеме тела.

Сначала рассмотрим процесс массопереноса расплава металла в спеченном пористом теле, в котором скорость миграции жидкости из компактной композиции в пору превосходит

скорость пропитки ($\mathscr{V}_м \gg \mathscr{V}_{проп}$). В этих условиях влиянием пропитки на перенос жидкой фазы можно пренебречь и рассматривать только процесс миграции из компактной композиции в поры. В связи с тем что поры расположены равномерно по всему объему тела, процесс миграции жидкости также будет происходить во всем объеме одновременно. Скорость зарастания пор определяется скоростью перегруппировки тугоплавких частиц в композиции. Очевидно, поры будут полностью заполнены расплавом металла при условии, что их объем меньше объема расплава металла в компактной композиции. Это условие выражается неравенством $u_0 > \frac{w}{1-w}$, где u_0 — объемное содержание жидкой фазы в компактной композиции.

В результате заполнения пор содержание расплава металла в компактной композиции снизится до величины u_1, которая может быть выражена через пористость тела и начальное содержание жидкости в композиции зависимостью

$$u_1 = \frac{u_0 - (u_0 + 1)\,w}{1 - 2w}. \tag{4.47}$$

По мере миграции расплава металла в поры, его содержание в компактной композиции уменьшается, что вызывает увеличение давления миграции П. Как показал термодинамический анализ, процесс самопроизвольного зарастания пор может протекать при условии $P_к > П$. Если в спеченном теле возникает равенство давлений $P_к = П$, миграция жидкости в поры прекратится. Из этого условия вытекает еще одно ограничение, накладываемое на зависимость (4.47). Величина u_1 должна быть больше равновесного значения содержания жидкой фазы в компактной композиции ($u_{рав}$), определяемого из выражения (3.36). С учетом изложенного взаимосвязь пористости w спеченного тела, начального содержания жидкой фазы в компактной композиции u_0 и допустимого ее содержания $u_{рав}$ после зарастания пор определится неравенством

$$w < \frac{u_0 - u_{рав}}{1 + u_0 - 2u_{рав}}. \tag{4.48}$$

Только при выполнении неравенства (4.48) возможно полное зарастание пор в спеченном теле. Наименьшее значение пористости определяется существованием открытых пор в спеченном теле, а наибольшее — выражением (4.48).

В процессе массопереноса расплавов металлов в спеченных пористых телах возможно следующее соотношение скоростей

миграции и пропитки: $\mathcal{V}_м \ll \mathcal{V}_{проп}$. В этих условиях массопереносом жидкой фазы по механизму миграции можно пренебречь и процесс описывать с позиций пропитки пористого тела. Важными кинетическими параметрами пропитки являются скорость процесса и глубина проникновения расплава металла в тело, которые описываются выражениями [52]

$$l^2 = k_{проп} t; \quad \mathcal{V}_{проп} = \frac{r^2 \upsilon_ж}{8\eta} \frac{\partial\omega}{\partial l},$$

где $k_{проп} = \frac{r\sigma \cos\Theta}{2\eta}$.

Приведенные зависимости непосредственно вытекают из основного закона пропитки, согласно которому поток жидкости q пропорционален градиенту капиллярного потенциала [116] $q = k_\omega \nabla\omega$. Если в объеме тела поры расположены равномерно и их геометрическая форма не изменяется, то в процессе пропитки капиллярный потенциал сохраняется постоянным, поэтому выражение для потока жидкой фазы можно записать $q = k_\omega \omega / l$.

В практике производства композиционных изделий часто возникают условия, когда скорость миграции жидкой фазы соизмерима со скоростью пропитки. При таком соотношении скоростей миграции и пропитки заполнение пор происходит по обоим механизмам. Часть объема пор заполняется в результате массопереноса жидкого металла из компактной композиции в поры. Эта часть заполненного объема может быть учтена коэффициентом $\nu_м$, определяемым из выражения

$$\nu_м = \frac{V_м}{V_м + V_{проп}},$$

где $V_м$ — объем пор, заполняемых жидкостью в результате ее миграции; $V_{проп}$ — объем пор, заполняемых пропиткой.

С учетом этой зависимости выражение (4.47), определяющее конечное содержание жидкости в композиции, примет вид

$$u_1 = \frac{u_0 - (u_0 + 1)\,\nu_м w}{1 - 2\nu_м w}.$$

Исходная пористость тела, при которой возможно полное зарастание пор, определяется неравенством

$$w < \frac{u_0 - u_{рав}}{\nu_м (1 + u_0 - 2u_{рав})}.$$

Коэффициент $\nu_м$ может изменяться от нуля до единицы.

При $\nu_м = 0$ процесс миграции не протекает, заполнение пор происходит только пропиткой. Если $\nu_м = 1$, то массоперенос жидких металлов осуществляется исключительно по механизму миграции. Эти экстремальные условия были рассмотрены выше.

Совместный процесс массопереноса расплавов металлов в неустойчивых порах пропиткой и миграцией может быть описан основными закономерностями пропитки, в которых необходимо учесть массоперенос миграцией. В процессе миграции расплав металла поступает из компактной композиции в поры. С позиций пропитки миграцию расплава металла в поры можно представить как результат действия источников жидкости, которые могут быть учтены специальной функцией, а выражение потока жидкости примет вид

$$q = k_\omega \nabla \omega + q_м, \qquad (4.49)$$

где $q'_м$ поток жидкости в поры, обусловленный миграцией.

Поток жидкости $q_м$ является результатом действия капиллярного давления и давления миграции. Чем больше разность этих давлений ($P_к - П$), тем интенсивней миграция жидкости в поры. При $P_к = П$ заполнение пор по механизму миграции не происходит. В процессе массопереноса содержание жидкой фазы в компактной композиции снижается, что вызывает рост давления миграции П. Это приводит к уменьшению движущих сил миграции расплава металла в поры и соответствующему падению потока жидкости $q'_м$. Таким образом, при длительных выдержках, а также при интенсивном массопереносе величина потока $q'_м$ будет уменьшаться во времени. За промежутки времени, в течение которых содержание жидкой фазы компактной композиции изменяется незначительно, поток $q'_м$ можно принять как постоянную величину.

Массоперенос жидких металлов в спеченных телах с устойчивыми порами. В спеченном теле, имеющем устойчивые поры, расплав металла мигрирует из поры в компактную композицию. В зависимости от соотношения скорости миграции и пропитки может превалировать один из видов массопереноса или одновременно протекать пропитка и миграция. Если скорость миграции расплава металла превосходит скорость пропитки ($V_м \gg V_{прп}$), то поры не могут быть заполнены жидкостью. Расплав металла из пор непрерывно поступает в компактную композицию. В результате миграции расплава металла в компактную композицию содержание жидкости увеличится, а давление миграции П уменьшится, что в итоге приведет поры

в неустойчивое состояние. Если скорость миграции расплава металла меньше скорости пропитки ($V_м \ll V_{проп}$), то поры будут заполняться жидкостью по механизму пропитки.

В спеченных телах с устойчивыми порами возможны условия, в которых скорость миграции и пропитки соизмеримы, т. е. происходит одновременное заполнение пор жидкостью под действием капиллярных сил и ее миграция через стенки пор в компактную композицию. В этом процессе жидкость удаляется из пор. Поток расплава металла в поры описывается зависимостью

$$q = k_\omega \nabla \omega - q'_м.$$

Величина потока мигрирующей жидкости определяется разностью давлений $\Pi - P_к$. По мере развития процесса миграции давление Π уменьшается, что влечет снижение разности давлений $\Pi - P_к$ и соответственно потока $q'_м$.

Глава пятая

НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА МИГРАЦИИ РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ

1. Создание композиционных материалов с неравномерным распределением фаз

С момента появления композиционных изделий ведутся интенсивные исследования, направленные на повышение их стойкости, работоспособности, долговечности. Эта проблема решалась традиционными методами порошковой металлургии — усовершенствованием технологических процессов изготовления изделий [8], легированием тугоплавкой составляющей [70, 261] и связующей фазы [180, 231, 256].

В последнее время определилось новое направление — изготовление композиционных изделий с переменным содержанием связующего металла. Задавая различное соотношение связки и тугоплавких частиц, можно получить изделия с дифференцированными по объему физико-механическими свойствами. Такие изделия успешно работают в сложных условиях, когда одни их части испытывают силовые нагрузки — ударные, растягивающие, циклические, а другие части подвергаются интенсивному износу. Наиболее эффективно применение этих изделий в горнодобывающей, металлообрабатывающей промышленности, в машиностроении, приборостроении.

В горнодобывающей промышленности предложено использовать буровой инструмент, оснащенный спеченными твердосплавными элементами, состоящими из износостойкой зоны, контактирующей с горной породой, и прочного основания. Требуемые свойства зон создаются применением спеченных твердых сплавов WC—Co с различным размером частиц карбида вольфрама. В износостойкой зоне используются частицы карбида вольфрама размером 1—2 мкм, а в основании — около 5 мкм [227].

Эта идея получила дальнейшее развитие в работе [228], в которой предложено несколько вариантов расположения зон с различными физико-механическими свойствами (рис. 69).

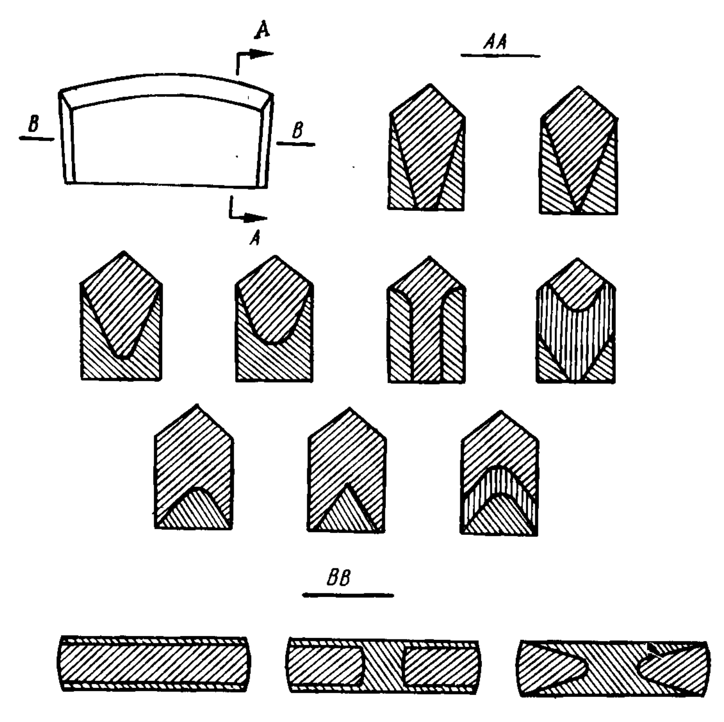


Рис. 69. Конструкции твердосплавных пластин для оснащения бурового инструмента [228].

Изменение свойств зон достигается не только за счет зернистости карбидной фазы, но и путем варьирования содержания связующего металла. В работе [10] сообщается, что увеличение в 1,5—2,0 раз износостойкости шарошечных долот было достигнуто в результате применения твердосплавных штырей, основание которых изготовили из твердого сплава ВК11В (11 % Со, 89 % WC по массе), а рабочую часть, контактирующую с горной породой,— из твердого сплава ВК2. При создании твердосплавных штырей с переменным содержанием кобальта выбор состава твердого сплава был осуществлен на основании анализа работы штырей в горном инструменте, учета распределения силовых нагрузок и абразивного воздействия породы. Применяя такой же подход к проблеме повышения стойкости горнорежущего инструмента, авторы [15, 121] обосновали целесообразность изготовления твердосплавных резцов горного инструмента из чередующихся слоев сплавов ВК4—ВК15, ВК10—ВК4—ВК10 и ВК8—ВК4 —ВК8.

Производственные испытания этих резцов на камнефрезерном станке при обработке базальта показали, что их износ в 1,5—2,0 раза меньше по сравнению с износом серийных резцов, изготовленных из спеченного сплава ВК8 [121].

Положительные результаты были получены по увеличению прочности спеченных твердосплавных сверл, центральная часть которых изготовлена из богатокобальтового сплава ВК20 (20 % Co, 80 % WC по массе), а перья сверла — из малокобальтового ВК6 (6 % Co, 94 % WC по массе) [118, 119]. Такое же техническое решение было предложено Верлем [270] для повышения работоспособности твердосплавных сверл. Стойкость к износу коаксиально расположенных слоев в сверле возрастала от центра к периферии.

При резании стали лезвийным инструментом на передней грани резца образуется лунка. Чтобы повысить работоспособность инструмента, было предложено изготовлять режущую кромку двухслойной, состоящей из спеченного сплава WC—Co (10 % Co, 90 % WC по массе) и слоя, содержащего карбиды WC, TiC, TaC [211]. Спеченный твердосплавный инструмент с дифференцированными физико-механическими свойствами по объему был испытан при обработке металлов деформированием, в частности при волочении [144] и прокатке [137]. Анализ опубликованных работ по применению спеченных твердосплавных изделий с переменным содержанием связующего металла в различных областях техники убеждает в высокой эффективности нового направления.

Чтобы успешно развивать это направление, необходимо решить ряд задач, связанных с технологией получения таких твердосплавных материалов. Существующая технология изготовления изделий с переменным содержанием связующего металла по объему предусматривает послойное прессование смесей различного состава с последующим спеканием [10, 42, 121, 144, 211, 253]. Для изготовления стержней, сверл, зенкеров был применен метод мундштучного прессования, который позволил получить коаксиальные слои с переменным содержанием связующего металла [134].

До последнего времени в литературе не существовало единого мнения о поведении жидкой фазы в многослойных спеченных изделиях. В работе [10] изучалось перераспределение расплава кобальта между слоями из спеченного сплава ВК11В—ВК2. В период спекания жидкая фаза мигрировала в слой из сплава ВК2, что вызвало некоторое увеличение его объема. Перераспределение расплава кобальта в объеме спекаемого изделия было установлено в работах [134, 253]. Исходя из представлений о равновесии жидкой фазы в спечен-

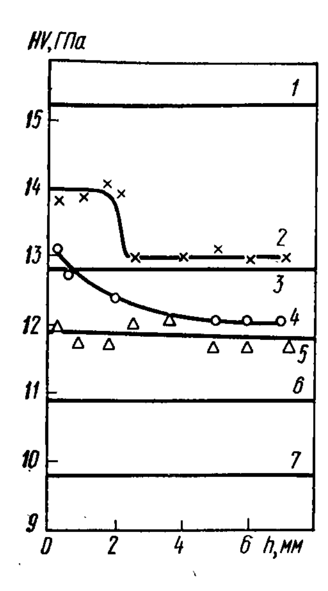


Рис. 70. Изменение твердости по длине образцов ВК2 (*1*), ВК2—ВК6В (*2*), ВК6В (*3*), ВК2—ВК8В (*4*), ВК2—ВК15 (*5*), ВК8В (*6*), ВК15 (*7*).

ных твердых сплавах [106], следует признать, что в многослойных резцах ВК10—ВК4—ВК10 и ВК8—ВК4—ВК8 произошло выравнивание содержания связующего металла по объему изделия, при этом среднее массовое содержание кобальта, по-видимому, было ниже 8 %, что и обеспечило снижение интенсивности износа этих резцов [121]. Чтобы оценить эффективность технологии послойного прессования изделий из смесей различного состава, были проведены специальные исследования работоспособности горнорежущего инструмента, оснащенного твердосплавными элементами с различным содержанием связующего металла по толщине [92]. Режущие элементы изготовили из следующих сочетаний спеченных сплавов: ВК2—ВК6В, ВК2—ВК8В, ВК2—ВК15, в которых отношение толщины слоя ВК2 к толщине образца было 1 : 4. Кроме того, из спеченных сплавов изготовили контрольные образцы. В сочетаниях ВК2—ВК6В и ВК2—ВК8В слои различались не только содержанием связующего металла, но и размером частиц карбида вольфрама. После спекания образцов установлено выравнивание содержания связующего металла между слоями. В образцах ВК2—ВК6В и ВК2—ВК8В зафиксировано изменение твердости между слоями, которое было, по-видимому, вызвано различной величиной карбидных частиц (рис. 70). В образцах ВК2—ВК15, имеющих одинаковый средний размер частиц 1—2 мкм, различия в твердости слоев были незначительными.

Необходимо отметить, что в сочетаниях ВК2—ВК6В, ВК2—ВК8В, ВК2—ВК15 твердость слоев из сплава ВК2 значительно ниже твердости контрольных образцов, изготовленных из сплава ВК2, а твердость слоев ВК6В, ВК8В, ВК15 выше твердости контрольных образцов из этих же сплавов. Перераспределение содержания кобальта по объему слоистых образцов вызвало соответствующее усреднение значений их твердости. Это изменение свойств оказало влияние на износо-

стойкость слоев ВК2, которую определяли путем резания слоем ВК2 песчаника со средневзвешенным коэффициентом крепости 9,6 по шкале Протодьяконова. Если принять относительную износостойкость контрольных образцов ВК2 за 100 %, то в образцах ВК2—ВК6В, ВК2—ВК8В, ВК2—ВК15 она составила соответственно 84, 49, 36 % (табл. 14). Работоспособность инструмента характеризуется комплексом свойств. Решающее влияние на работоспособность оказывает сочетание низкой интенсивности износа с высокой прочностью. Такое сочетание свойств контрольных и двухслойных образцов не позволяет выделить существенные преимущества двухслойных образцов по сравнению с контрольными. Это объясняется выравниванием содержания связующего металла по объему образцов ВК2—ВК6В, ВК2—ВК8В, ВК2—ВК15. В работе [92] впервые было показано, что в зависимости от размера частиц карбида вольфрама в слоях может происходить не только выравнивание содержания связующего металла, но и увеличение градиента его содержания.

Таблица 14. **Физико-механические и эксплуатационные свойства образцов из спеченных сплавов WC—Co**

Композиция	Плотность, г/см³	Предел прочности при изгибе*, МПа	Твердость**, *HRA*	Интенсивность износа, мм/км	Относительная износостойкость, %
ВК2	15,20	1030	89,2	4,2	100
ВК6В	14,86	1520	87,8	6,4	86
ВК8В	14,53	1620	86,4	11,8	36
ВК15	14,05	1860	86,0	20,5	21
ВК2—ВК6В	14,94	1180	88,5—88,2	5,0	84
ВК2—ВК8В	14,71	1140	88,2—87,3	8,6	49
ВК2—ВК15	14,46	1470	87,5—87,4	10,8	36

* При определении предела прочности при изгибе образцов ВК2—ВК6В, ВК2—ВК8В, ВК2—ВК15 на опорах размещали слой ВК2.

** В двухслойных образцах первое значение — твердость слоя ВК2, второе — основы образца.

Некоторые исследователи [119, 144] принимали, что различное содержание связующего металла, заложенное в процессе прессования слоев, сохраняется после жидкофазного спекания. Эта точка зрения была поддержана в работе [42] на основании металлографических исследований и замеров твердости образцов из таких сочетаний слоев ВК20—ВК6—ВК20 ВК6—ВК20—ВК6, ВК20—Т15К6—ВК20, Т15К6—ВК20—Т15К6. Полученные в работе [42] результаты замеров твердости не могут быть достаточными для утверждения, что процесс миграции жидкой фазы между слоями отсутствовал.

На значение твердости в слоях могли оказать заметное влияние размер частиц карбида вольфрама [84]. Сделанные авторами [42] выводы не были подтверждены последующими исследованиями [134, 171], в которых рентгеноспектральным анализом определяли содержание связующего металла в слоях.

Влияние зернистости и содержания связующего металла на процесс перераспределения жидкой фазы в объеме изделий наиболее полно было исследовано в работе [171]. В отличие от работ [42, 118] авторы [171] методом локального рентгеноспектрального анализа непосредственно определяли содержание связующего металла в многослойных образцах. Основу изучаемых образцов составили сплавы ВК8 и ВК10, у которых размер частиц карбида вольфрама изменяли от 1,4 до 2,6 мкм, а поверхностные слои изготовляли из твердых сплавов ВК2В, ВК2, ВК2М. Средний размер частиц тугоплавкой фазы этих сплавов соответственно был равен 2,8; 2,0; 1,6 мкм. Исследованиями установлено, что в слоях образца ВК2М—ВК8—ВК2М в период жидкофазного спекания происходила миграция расплава кобальта из слоя ВК8 в слои ВК2М, в результате чего массовое содержание связующего металла в слое ВК8 снизилось от 7,98 до 3,0 %, а в слоях ВК2М увеличилось от 2,48 до 4,30 %. Таким образом, после спекания содержание связующего металла в слоях ВК2М превысило его содержание в слое ВК8. По мере увеличения размера частиц карбида вольфрама количество мигрировавшего из слоя ВК8 расплава кобальта уменьшилось. В образцах ВК2В—ВК8—ВК2В среднее массовое содержание кобальта в слое ВК2В составляло около 3 %.

Основываясь на полученных результатах исследований, авторы [171] сформулировали правило подбора твердосплавных смесей при послойном изготовлении из них изделий. Чтобы получить износостойкий поверхностный слой с минимальным содержанием связующего металла, необходимо его изготовлять из крупнозернистых смесей, а основу изделия — из мелкозернистых. Если возникает необходимость добиться высокого содержания связующего металла в поверхностном слое, необходимо его формовать из мелкозернистых смесей, а основу — из крупнозернистых. Исследования [171] впервые экспериментально подтвердили предложенный в работе [99] критерий для определения направления миграции жидкой фазы в контактирующих композиционных телах. Процесс миграции жидкой фазы в слоях различного состава удачно использовал Трент [266] для создания износостойкой оболочки на изделии. Основание изделия прессовали из смеси, содержащей не менее 80 % WC (по массе), а оболочку — из

смеси порошков TiC, TaC, VC с примерно таким же или более высоким содержанием карбидной фазы. В период спекания жидкая фаза мигрировала из оболочки в основание, в результате чего на поверхности изделия образовывался износостойкий слой. Переход жидкой фазы из оболочки образцов в основание был вызван более высоким давлением миграции композиции WC—Co по сравнению с композицией на основе карбидов TiC, TaC, VC.

Процесс перераспределения жидкой фазы в изделиях, полученных послойным прессованием смесей различного состава, интенсивно протекает в период жидкофазного спекания, когда в изделии действуют капиллярные силы. После уплотнения изделия, удаления из его объема газовой фазы, пор капиллярные силы исчезают и движение жидкой фазы происходит под действием давления миграции. При достаточной выдержке в объеме спекаемого тела установится равенство давления миграции. Это означает, что для прогнозирования распределения связующего металла по объему изделия может быть использовано условие равновесия жидкой фазы. Из этого условия следует, что переменное содержание связующего металла в различных слоях изделия возникает при неодинаковом размере частиц тугоплавкой фазы. Эмпирическим путем это положение было реализовано в работах [10, 211, 227]. Автор [227] предложил получать дифференцированные физико-механические свойства спеченных изделий только путем варьирования размеров частиц тугоплавкой фазы в различных слоях. Некоторые неравновесные состояния в изделии фиксируются специальными технологическими приемами. Для повышения прочности цилиндрических изделий на окончательно спеченный стержень из сплава ВК6 напрессовывали оболочку из смеси ВК20 и затем изделие спекали [244]. В период жидкофазного спекания в наружном слое определенное время действуют капиллярные силы, которые противодействуют давлению миграции сплава ВК6. Это позволяет при коротком времени спекания получить пластичную богатокобальтовую оболочку.

Несмотря на положительные результаты лабораторных и производственных испытаний, спеченные изделия с переменным содержанием связующего металла не нашли применения в промышленности. Одной из причин, сдерживающих внедрение изделий с переменным содержанием связующего металла по объему, является несовершенство технологии их изготовления.

В результате перераспределения расплава металла между слоями изменяется первоначально заданный их состав, во

многих случаях этот процесс неуправляем. Миграция жидкости вызывает изменение геометрической формы изделий, коробление. Технология, предусматривающая исправление этого недостатка путем введения двухстадийного спекания и предварительной обработки изделий перед окончательным спеканием [253], малоэффективная и трудоемкая. Слои с различным размером частиц тугоплавкой фазы имеют неодинаковую зависимость усадки от температуры [8]. Это вызывает коробление изделий, иногда возникают трещины. Чтобы устранить искажение геометрической формы, авторы работы [68] предлагают прессовать каждый слой раздельно, а затем между ними размещать металлическую прослойку, которая в период спекания должна компенсировать различие в коэффициентах усадки слоев. Предложенное техническое решение малоэффективно, так как в период жидкофазного спекания металлическая прослойка расплавляется и мигрирует в один из слоев, вызвав соответствующее изменение его формы. Необходимо также отметить, что при спекании изделий, сформованных из слоев, отличающихся составом и структурой, возникают трудности в выборе температурного режима спекания, потому что каждый состав имеет индивидуальный оптимальный режим, обеспечивающий высокое качество спеченного материала. Во многих случаях, например при спекании изделия, состоящего из спеченных сплавов ВК6В—ВК20, ВК6М—ВК6В, ВК2—ВК15, оптимальные температуры спекания слоев различаются более чем на 100 °С, поэтому высокое качество таких изделий не может быть получено.

Чтобы осуществить серийное производство спеченных изделий с переменным содержанием связующего металла, необходима принципиально новая технология, которая позволила бы получить требуемый градиент содержания связующего металла в изделии независимо от размера тугоплавких частиц, гарантировала высокое качество изделий, их работоспособность, позволяла создавать переменное содержание связки в спеченных изделиях сложной геометрической формы и была высокопроизводительной. Этим требованиям удовлетворяет технология, основанная на свойстве спеченных композиционных материалов поглощать жидкие металлы [94].

Новая технология предусматривает спекание изделия с необходимым минимальным содержанием связующего металла по оптимальному температурному режиму, затем насыщение расплавом металла участков изделия, в которых желательно получить повышенное содержание связующего металла, гарантирующее высокую прочность и пластичность этих частей изделия. В качестве расплава для насыщения могут исполь-

зоваться любые металлы, смачивающие тугоплавкую фазу изделия. Это позволяет изменять в требуемом направлении не только содержание, но и состав связующего металла. Проникновение жидкого металла в окончательно спеченное изделие вызывает значительные структурные изменения в материале, что вызывает соответствующее изменение его свойств.

Чтобы оценить диапазон изменения физико-механических свойств изделий после их насыщения расплавами металлов, были определены предел прочности при изгибе, ударная вязкость, усталостная прочность, термостойкость образцов с переменным по сечению содержанием связующего металла. Предел прочности при изгибе и ударную вязкость определяли на образцах размерами 5 × 8 × 35 мм, которые по грани 5 × 35 мм на глубину 4 мм насыщали расплавами металлов, идентичными по составу жидкой фазе образцов. Это позволило получить образцы, состоящие из слоя 5×4×35 мм с повышенным содержанием связующего металла и такого же слоя с начальной структурой и составом. Распределение связующего металла, а также изменение твердости по сечению некоторых образцов представлены на рис. 71. При определении предела прочности при изгибе и ударной вязкости на опорах размещали грань с повышенным содержанием связующего металла. Испытания образцов из композиции WC—Co показали существенное увеличение прочностных характеристик образцов с переменным содержанием связующего металла (табл. 15). Предел прочности при изгибе образцов, содержащих 4—8 % связующего металла (по массе), увеличился на 23—40 %, ударная вязкость на 40—60 %, термостойкость в 7—30 раз, долговечность в 100 раз. Сравнение физико-механических свойств образцов с переменным содержанием связующего металла по сечению, полученных насыщением жидкими металлами (табл. 15, рис. 71), и свойств образцов, полученных по существующей технологии (табл. 14, рис. 70) свидетельствует

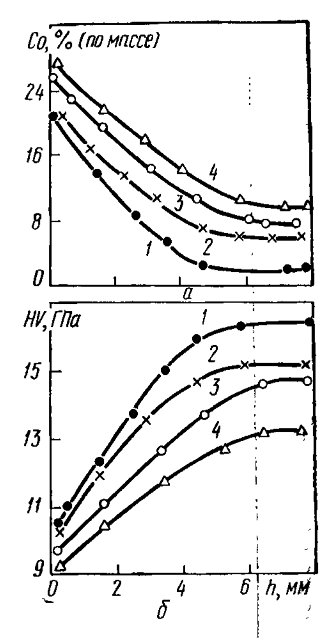


Рис. 71. Изменение содержания кобальта (*а*) и твердости (*б*) по длине образцов ВК2 (*1*), ВК6 (*2*), ВК8 (*3*), ВК10 (*4*).

Таблица 15. Физико-механические свойства образцов из композиции WC—Co с переменным содержанием связующего металла по объему

Композиция	Плотность, г/см³		Предел прочности при изгибе, МПа		Ударная вязкость, кДж/м²		Твердость, *HRA*		Долговечность при 50% вероятности разрушения, циклы		Термостойкость, циклы	
	контрольные	насыщенные	контрольные	насыщенные	контрольные	насыщенные	контрольные	насыщенные	контрольные	насыщенные	контрольные	насыщенные
ВК2	15,28	14,90	1136	1617	21,1	41,5	91,1	87,3	$8 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^5$	4	196
ВК4	15,06	14,90	1372	1695	28,4	43,1	90,0	87,0	—	—	7	218
ВК6М	14,96	14,70	1352	1842	34,3	54,9	90,1	87,8	—	—	7	226
ВК6	14,97	14,71	1578	2225	38,2	50,0	89,5	87,0	$5 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^5$	13	228
ВК6В	14,76	14,66	1842	2323	43,1	57,8	87,8	85,2	—	—	16	235
ВК8	14,69	14,53	1686	2244	40,2	56,8	88,8	86,0	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^6$	30	235
ВК10	14,56	14,34	1911	2195	47,0	60,8	88,0	85,8	—	—	64	269
ВК15	14,05	13,86	2391	2499	55,9	60,8	87,2	85,3	—	—	241	292

о высокой эффективности новой технологии, позволяющей получать большие градиенты содержания связующего металла, а также достигать существенного увеличения прочностных характеристик изделий.

Особого внимания заслуживает проблема повышения прочности безвольфрамовых спеченных твердых сплавов. В настоящее время наиболее широкое применение в промышленности получили сплавы на основе карбида титана и никеля. Чтобы добиться совершенного смачивания частиц карбида титана, Гуменник и Парик [232, 250] вводили в никель до 20 % молибдена (по массе), в результате чего краевой угол смачивания тугоплавкой фазы стал равным нулю, композиция TiC—Ni, Mo приобрела мелкозернистую структуру и более высокие физико-механические свойства. По мнению авторов работы [232], эти изменения в композиции TiC—Ni, Mo были вызваны влиянием поверхностно-активного металла — молибдена.

Изучение миграции расплава никеля в композиции TiC—Ni, Mo позволяет проследить влияние поверхностно-активных металлов на массоперенос жидкой фазы. В исследованиях были использованы образцы, изготовленные из композиции TiC—Ni, Mo, содержащей 15 % Ni и 5% Mo (по массе). Структурные изменения в образцах изучали по методике их полного погружения в расплав никеля, а кинетические зависимости — по методу проникновения расплава в полубесконечный стержень. Расплав никеля содержал по массе 10 % TiC и 20 % Mo. Исследования показали, что спеченные беспористые композиции TiC—Ni, Mo выше температуры плавления связующего металла поглощают расплав никеля, при этом содержание никелевой фазы в образцах, погруженных в расплав, увеличилось от 9,8 до 37 % (по объему) после выдержки 23 мин. Последующее увеличение выдержки до 45 мин не вызвало увеличения содержания связующего металла. По-видимому, в композиции TiC—Ni, Mo при содержании 37 % (по объему) наступает предел насыщаемости жидкой фазы. В композиции TiC—Ni установлен более высокий предел насыщаемости — около 56 % (по объему). Различия в максимальном содержании никелевой фазы в композициях TiC—Ni, Mo и TiC—Ni вызваны, очевидно, формой частиц карбида титана. В композиции TiC—Ni, Mo частицы твердой фазы имеют округлую форму и их полное разделение наступает при более низком содержании связки, точно так же, как в композиции TiC—Co, в которой частицы карбида титана имеют сферическую форму и предел насыщения соответствует содержанию 36 % Co (по объему).

Наиболее интенсивное поглощение расплава никеля образцами происходит на первом этапе взаимодействия. Расплав никеля проникал по контактным границам TiC—TiC, в результате чего удельная контактная поверхность TiC—TiC уменьшилась, а межфазная удельная поверхность TiC—(Ni, Mo) увеличилась в 2,3 раза. В течение последующих выдержек происходило уменьшение удельной контактной поверхности TiC—TiC, связанное как с увеличением содержания жидкой фазы в образцах, так и с ростом размеров частиц. Уменьшение удельной межфазной поверхности TiC— (Ni, Mo) обусловлено только увеличением размеров карбидных частиц. В выполненных исследованиях наблюдался закономерный процесс замены контактной поверхности твердое тело — твердое тело межфазной поверхностью твердое тело — жидкость с последующим сокращением межфазной поверхности, вызванным ростом дисперсных частиц. Кинетические зависимости миграции жидкой фазы в композиции TiC—Ni, Mo аналогичны зависимостям миграции расплава никеля в композиции TiC—Ni. Введение поверхностно-активного металла — молибдена — оказало несущественное влияние на изучаемый процесс. Это объясняется, по-видимому, тем, что в исследуемых композициях связующий металл — никель — является поверхностно-активным по отношению к тугоплавкой фазе, поэтому добавка еще одного активного металла — молибдена — не могла оказать заметного влияния на межфазное поверхностное натяжение.

Проникновение расплава никеля вызвало изменение физико-механических свойств композиции TiC—Ni, Mo [94]. Образцы с переменным содержанием никелевой фазы имели предел прочности при изгибе на 60 % выше и ударную вязкость на 104 % выше (табл. 16). С увеличением содержания связующего металла в слоях образца, контактировавших

Таблица 16. **Физико-механические свойства образцов ТНМ20**

Состояние композиции	Плотность, г/см³	Предел прочности при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м²	Твердость*, *HRA*
Исходное	5,5	1029	11,8	91
Насыщенная расплавом	6,0	1656	24,5	89—91

* Твердость образцов с переменным содержанием связующего металла приведена соответственно для грани, контактирующей с расплавом никеля, и противоположной.

с расплавом никеля, твердость снизилась с 91 до 89 *HRA*. Полученные значения предела прочности при изгибе и ударной вязкости образцов TiC—Ni, Mo с переменным содержанием связующего металла приближают их по физико-механическим свойствам к серийным композиционным материалам на основе карбида вольфрама. Это означает, что изделия из безвольфрамовых твердых сплавов с переменным содержанием связующего металла могут заменить вольфрамсодержащие материалы в тяжелонагруженных узлах машин. Повышение прочности композиции TiC—Ni, Mo расширяет область ее применения как конструкционного материала.

Результаты исследований физико-механических свойств спеченных твердых сплавов с переменным содержанием связующего металла определяют условия их работы (допустимые нагрузки) и области применения. Наибольший эффект от применения спеченных изделий с дифференцированными физико-механическими свойствами может быть получен в условиях, когда части изделия испытывают различные по характеру нагрузки и воздействия внешней среды: ударные, сжимающие, растягивающие, циклические, абразивный износ и т. п. В соответствии с условиями работы задаются различные свойства по объему изделия.

При изготовлении спеченных твердосплавных изделий с переменным содержанием связующего металла в каждом конкретном случае необходимо принимать во внимание все нагрузки, воспринимаемые изделием в процессе работы и с учетом их влияния задавать содержание связующего металла в различных его частях.

Миграция жидкой фазы в спеченных телах позволяет создавать комбинированные материалы, под которыми подразумеваем сочетание композиций с различным составом, например WC—Sn/WC—Co, WC—Cu/WC—Ni, TiC—WC—Ni/WC—Ni — графит и т. п. Слои спеченных изделий с различной по составу связкой обладают особыми физическими и механическими свойствами. В теле из комбинированной композиции WC—Sn/WC—Co слои WC—Sn и WC—Co имеют различные тепловые и электрические характеристики, а также твердость, прочность, коррозионную стойкость. Создание комбинированных композиционных материалов открывает новые возможности изготовления и применения спеченных изделий с дифференцированными физико-механическими свойствами [95, 96].

Чтобы получить комбинированный материал, необходимо спеченное изделие, нагретое выше температуры плавления связующего металла, привести в контакт с расплавом метал-

ла, отличающимся по составу от связующего металла изделия [96]. В изделии массоперенос расплава металла осуществляется миграцией жидкой фазы и диффузией. Комбинированные спеченные материалы могут образоваться как в телах, в которых скорость миграции жидкой фазы превосходит скорость диффузии компонентов, так и в телах с превалирующим диффузионным массопереносом. В первом варианте связующий металл изделия вытесняется расплавом металла в более глубокие слои, в результате чего образуется зона, содержащая только расплав металла, мигрировавший из контактирующего объема, затем зона, содержащая оба металла, и третья зона с начальной структурой и составом. Такое явление наблюдали при взаимодействии композиций WC—Co и WC—Ni с различными расплавами металлов. Скоростью миграции расплава металла можно управлять, изменяя размер частиц тугоплавкой фазы, применяя предварительное обжатие композиционного тела. Чтобы определить толщину зон с различным составом связующего металла, необходимо решить совместную задачу массопереноса диффузией и миграцией, рассмотренную в параграфе 6 четвертой главы. Если скорость миграции жидкости меньше или равна скорости диффузии, то полного вытеснения жидкой фазы изделия в более глубокие слои не происходит, поэтому в зоне, прилегающей к поверхности контакта изделия с расплавом, находятся оба металла. Типичными представителями композиционных материалов, у которых скорость диффузии элементов группы железа примерно равна скорости миграции жидкой фазы, являются композиции TiC—Ni и TiC—Co. В композиции Cr_3C_2—Ni скорость миграции расплава никеля значительно меньше диффузии меди и кобальта. Очевидно, что уникальное сочетание свойств можно создать в спеченных композициях, в которых скорость миграции жидкой фазы превосходит скорость диффузии. Некоторые особенности получения комбинированных материалов на основе спеченных твердых сплавов WC—Co и WC—Ni рассмотрим на примере композиций WC—Fe/WC—Co, WC—Cu/WC—Co и WC—Ni/WC—Ni — графит.

Комбиированные композиционные материалы WC—Fe, Ni/WC—Co. Определенный практический интерес представляют комбинированные материалы, содержащие железную связку. В отличие от комбинированных материалов WC—Ni/WC—Co, WC—Cu/WC—Co, WC—Sn/WC—Co материалы с железной связкой WC—Fe/WC—Co могут подвергаться различным видам термической обработки, что существенно расширяет возможности получения изделий с дифференцированны-

ми свойствами по объему. Основой для создания комбинированных сплавов WC—Fe/WC—Co явились фундаментальные исследования системы W—C—Fe—Ni, выполненные И. Н. Чапоровой [187—189].

Согласно исследованиям [190] наилучшие физико-механические свойства композиции WC—Fe достигаются при введении в связку 20 % Ni (по массе) по отношению к железу. Руководствуясь этими данными в расплав железа и карбида вольфрама эвтектического состава добавили 20 % Ni и 0,1 % C (по массе). Миграция железоникелевого расплава в образцы из спеченной композиции ВК6 вызвала общее увеличение в них связующего металла, свойственное для всех металлов, смачивающих и растворяющих тугоплавкую фазу. В композиции WC—Co скорость миграции жидкой фазы превосходила скорость диффузии компонентов, поэтому в изучаемых образцах образовалась зона *I*, в которой отсутствовал кобальт, а связкой служил только железоникелевый слой, а затем зона *II*, содержащая железо, никель и кобальт (рис. 72). По толщине этой зоны содержание железа и никеля уменьшается, а кобальта увеличивается. В последующих зонах *III* и *IV* присутствует в различных количествах кобальтовая связка. Карбидный скелет составляет основу всего образца. Его состав остался неизменным, хотя в количественном отношении он изменяется по длине образцов. Установленные закономерности распределения компонентов в образцах обусловили изменение твердости. После термической обработки, проведенной по режиму, предложенному в работе [190], в зоне *I* произошло повышение твердости, которое вызвано мартенситным превращением в железоникелевой связке [190]. В зоне *II* увеличивается содержание кобальта, не образующего карбиды. Это привело к снижению твердости композиции. В зонах *III* и *IV* железоникелевая связка отсутствовала, поэтому термическая обработка не повлияла на изменение их твердости (рис. 72).

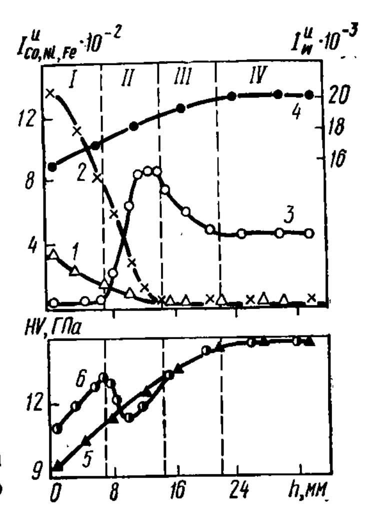


Рис. 72. Распределение никеля (*1*), железа (*2*), кобальта (*3*) и вольфрама (*4*) по длине образца после взаимодействия с расплавом железа в течение 8 мин и изменение твердости до (*5*) и после (*6*) термической обработки.

Таблица 17. **Физико-механические свойства композиции WC—Fe/WC—Co**

Образцы	Плотность, г/см³	Предел прочности при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м²	Твердость *HV*, ГПа	Износостойкость, г/км
Контрольные ВК6	14,89	1744	25,5	14,56	0,24
После взаимодействия с железоникелевым расплавом	14,46	2156	39,2	11,22—14,20	0,49
После взаимодействия с расплавом и термической обработки	14,46	2411	51,0	12,87—14,20	0,29

Исследования физико-механических свойств комбинированных композиций WC—Fe/WC—Co дали следующие результаты [96]. Увеличение содержания связующего металла в образцах вызвало снижение их плотности, а также твердости грани, подвергнутой насыщению расплавом (табл. 17). Предел прочности при изгибе образцов с переменным содержанием связующего металла после термической обработки увеличился на 38 %, и ударная вязкость в два раза. С изменением твердости коррелирует изменение интенсивности их износа. Анализ физико-механических свойств комбинированной композиции WC—Fe/WC—Co показывает, что полученный материал после термической обработки обладает высокими прочностью, твердостью, стойкостью к абразивному износу и может быть перспективным при изготовлении изделий, подвергающихся одновременному воздействию ударных нагрузок и абразивному износу, например, в породоразрушающем инструменте.

Связка на основе железа может быть легирована любым металлом, выбор которого определяется свойствами изделия.

Комбинированные композиционные материалы WC—Cu/WC—Co. Композиции WC—Cu применяют для изготовления электродов, контактов, токосъемников. Чтобы повысить надежность и долговечность этих изделий, необходимо значительно увеличить их прочность, твердость, износостойкость. Увеличение прочности композиционных материалов WC—Cu до уровня твердых сплавов WC—Co создает предпосылки широкого применения композиции WC—Cu как конструкционного материала в приборостроении и машиностроении. Существенное повышение физико-механических и эксплуата-

ционных свойств спеченных изделий может быть достигнуто в комбинированных композиционных материалах WC—Cu/WC—Co. Перспективность комбинированных материалов WC—Cu/WC—Co рассмотрим в сравнении с образцами, изготовленными из композиции WC—Cu по традиционной технологии — прессование смеси порошков с последующим спеканием. Эти образцы условно обозначили ВМ. Другая группа образцов изготовлена в результате замены расплава кобальта в образцах WC—Co медью в процессе ее миграции [95]. Образцы WC—Cu, полученные по этой технологии, обозначили ВМ-А. Третью группу представляли образцы размером 5 × 8 × 35 мм, изготовленные из комбинированной композиции WC—Cu/WC—Co. В этих образцах, спеченных из композиции WC—Co, расплав кобальта заменяли медью только на глубине 2—3 мм. Образцы из композиции WC—Cu/WC—Co условно обозначили ВМК.

Результаты испытаний физико-механических свойств образцов (табл. 18) показали, что образцы ВМ-А и ВМК, полученные путем замещения расплава кобальта медью, имеют более высокие плотность, твердость и в два-три раза превосходят образцы ВМ по прочности. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что физико-механические свойства спеченных композиционных материалов зависят от условий жидкофазного спекания, а также от свойств составляющих фаз. В среде водорода медь хорошо смачивает карбид вольфрама, однако ни углерод, ни вольфрам не растворяются

Таблица 18. **Физико-механические свойства композиций WC—Cu и WC—Cu/WC—Co**

Композиция	Содержание связующего металла, % (по массе)	Плотность, г/см³	Предел прочности при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м²	Твердость, *HRA*
ВМ6	6,6	13,89	430	8,8	82,3
ВМ6-А	6,8	14,88	1190	27,4	87,5
ВМК6	7,5	14,51	1260	34,3	87,8
ВМ10	10,0	13,54	510	11,8	80,9
ВМ10-А	10,3	14,42	1450	35,3	86,6
ВМК10	12,7	13,93	1510	39,2	86,5
ВМ15	15,6	13,02	680	12,7	78,7
ВМ15-А	15,9	13,91	1570	41,2	85,4
ВМК15	18,9	13,71	1580	51,0	85,0

Примечание. Значения предела прочности при изгибе, ударной вязкости, твердости комбинированных композиций WC—Cu/WC—Co приведены для слоя WC—Cu.

в меди, поэтому при спекании этой композиции уплотнение образцов и формирование карбидного скелета осуществлялось перегруппировкой частиц и их коалесценцией. Такой механизм спекания, по-видимому, не позволяет получить прочный карбидный скелет. Кроме того, как показали металлографические исследования, образцы ВМ имели более высокую пористость по сравнению с образцами ВМ-А и ВМК. Это также отрицательно повлияло на свойства образцов ВМ.

Наиболее благоприятные условия спекания создаются в присутствии металла, хорошо смачивающего и растворяющего тугоплавкие частицы. Для карбида вольфрама таким связующим металлом является кобальт. В процессе жидкофазного спекания композиции WC—Co формируется прочный карбидный скелет, который сохранился в образцах ВМ-А после замещения кобальта медью. Значительное улучшение физико-механических свойств образцов ВМ-А по сравнению со свойствами образцов ВМ, по-видимому, обусловлено более благоприятными условиями формирования карбидного скелета.

На основании проведенных исследований можно предположить следующую технологию изготовления композиционных материалов, содержащих связующий материал, в котором не растворяются тугоплавкие частицы. На первом этапе проводят жидкофазное спекание в присутствии вспомогательного связующего металла, хорошо смачивающего и растворяющего тугоплавкие частицы, затем после образования требуемой структуры тугоплавкого скелета, используя процесс миграции жидких металлов, осуществляют полную или частичную замену вспомогательного связующего металла основным. Эта технология позволяет получать уникальные сочетания композиционных материалов WC—Cu/WC—Co, WC—Sn/WC—Co, WC—Re, Fe/WC—Co и т. п.

Комбинированные композиционные материалы WC—Ni/WC—Ni—C. В изделиях, изготовленных из двухфазных композиций, создание различных физико-механических свойств по объему достигалось ограниченными средствами, в основном изменением состава и содержания связующего металла. При использовании трехфазных композиций имеем бóльшие возможности получения изделий с переменными физико-механическими свойствами. Кроме изменения состава и содержания связующего металла, в этих изделиях можно активно воздействовать на одну или обе твердые фазы, например, растворяя одну из них в расплаве металла, и таким путем создавать комбинацию двух- и трехфазиой композиции в одном изделии, или превращать твердые фазы в качественно новые соедине-

ния. Эти приемы были использованы в создании комбинированных материалов на основе композиции WC—Ni — графит.

Композиция WC—Ni — графит является одним из перспективных материалов, используемых в уплотнениях различных типов насосов [2]. Композиционные материалы, применяемые в уплотнениях должны иметь высокую износостойкость и низкий коэффициент трения. Исследованиями [20] оптимизированы составы композиции WC—Ni — графит применительно к уплотнениям, работающим в водных средах. Наиболее высокие результаты стендовых испытаний были получены на композициях ВН20 с добавкой до 6 % графита (по массе). Размер частиц графита не превышал 40 мкм. Этот материал условно обозначили ВН20Г. Увеличение массового содержания графита от 1 до 6 % в композиции ВН20Г вызывает значительное уменьшение коэффициентов трения, однако при этом снижаются твердость и предел прочности при изгибе (табл. 19).Наиболее благоприятное сочетание свойств — низкий коэффициент трения, высокие прочностные характеристики,— может быть достигнуто в комбинированных материалах WC—Ni/WC—Ni — графит. Эти материалы получали в результате миграции расплава никеля в изделия, изготовленные из композиции ВН20Г. В исследованиях образцы из композиции ВН20Г приводили в контакт с расплавом никеля, в который ввели 30 % WC (по массе). Добавка карбида вольфрама необходима для снижения температуры плавления никеля, а также для предотвращения его растворения с поверхности образцов. В процессе миграции расплава никеля происходило растворение частиц графита в жидкой фазе. Это привело к образованию слоя, состоящего из никелевой фазы и частиц карбида вольфрама. В этом слое наблюдали небольшое коли-

Таблица 19. **Физико-механические свойства композиции ВН20Г с различным содержанием графита [20]**

Композиция	Содержание графита, %		Плотность, г/см³	Предел прочности при изгибе, МПа	Коэффициент трения*	Твердость, *HRA*
	по массе	по объему				
ВН20	—	—	13,45	1630	0,25—0,32	79,5
ВН20Г1	1	6,4	12,85	1520	—	77,5
ВН20Г2	2	12,1	12,65	1260	0,20—0,25	77,0
ВН20Г3	3	17,3	11,60	670	0,16—0,19	63,0
ВН20Г4	4	22,0	11,25	420	0,16—0,18	41,0
ВН20Г6	6	30,1	10,75	400	0,14—0,16	38,0

* Коэффициент трения приведен для пары ВН20Г и ВН20.

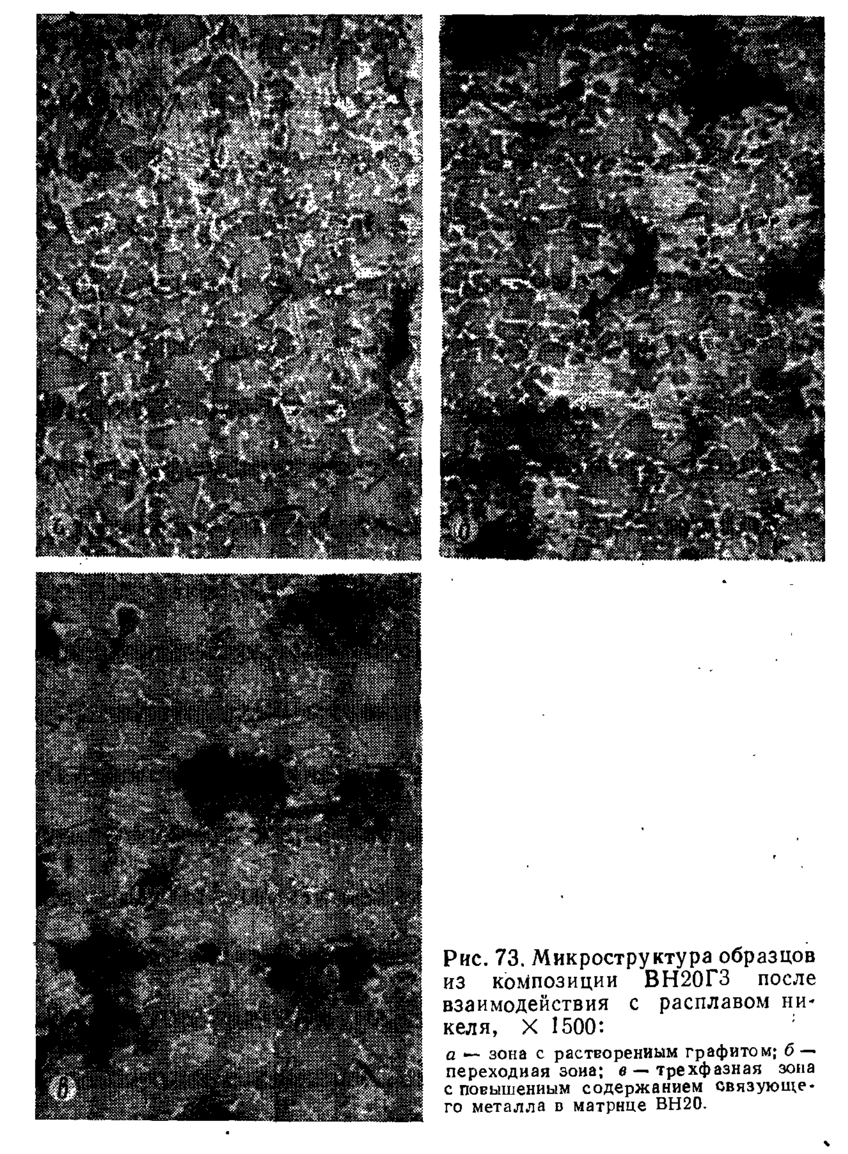


Рис. 73. Микроструктура образцов из композиции ВН20Г3 после взаимодействия с расплавом никеля, × 1500:

а — зона с растворенным графитом; *б* — переходная зона; *в* — трехфазная зона с повышенным содержанием связующего металла в матрице ВН20.

чество кристаллов углерода пластинчатой формы, выделившихся из расплава металла в период его кристаллизации. На микроструктуре такого слоя хорошо просматриваются скопления никелевой фазы, возникшие на месте графитовых включений (рис. 73).

Для создания комбинированных материалов WC—Ni/WC—Ni — графит необходимо добиться интенсивного растворения частиц графита в жидкой фазе. Растворение графита происходит в том случае, когда концентрация углерода в расплаве никеля меньше, чем в жидкой фазе композиции ВН20Г. Это условие выполнялось в проведенных исследованиях. Согласно диаграмме состояния W—C—Ni в расплаве никеля композиции ВН20Г содержалось 2,48 % (по массе). В расплаве никеля, контактирующем с образцами, массовая доля углерода составляла 1,84 %. В связи с этим по мере проникновения расплава никеля в композицию ВН20Г происходило растворение частиц графита. Различная концентрация углерода в жидкой фазе композиции ВН20Г и в контактирующем с образцами расплава никеля создала градиент химического потенциала компонентов, который явился движущей силой диффузии. Это означает, что в процессе образования комбинированных материалов WC—Ni/WC—Ni — графит протекал совместный массоперенос жидкой фазы миграцией и диффузией.

В композиции ВН20Г расплав никеля движется по каналам, образованным частицами карбида вольфрама. Поток расплава никеля оттесняет жидкую фазу композиции в более глубокие слои образца, в результате чего частицы графита вступают во взаимодействие с жидкостью с более низкой концентрацией углерода, чем жидкая фаза образцов. Частицы графита растворяются в расплаве никеля до образования насыщенного раствора. В процессе миграции этот раствор продвигается в глубь образцов, на его место поступают новые порции раствора никеля с низкой концентрацией углерода, что обеспечивает непрерывное растворение частиц графита. По мере перехода углерода из графита в расплав, его место занимает жидкая фаза, и после полного растворения на месте частицы образуется скопление никелевой фазы (рис. 73, *а*). За зоной с растворенным графитом образуется переходный слой, в котором графит растворился частично, и его включения окружены никелевой фазой (рис. 73, *б*). После переходного слоя следует трехфазная композиция WC—Ni—C с повышенным содержанием связующего металла. В эту зону жидкая фаза поступила уже насыщенная углеродом, поэтому какого-либо ее взаимодействия с графитом не установлено (рис. 73, *в*). Таким образом, первая зона, в которой отсутствуют первичные частицы графита, характеризуется высоким содержанием связующего металла. В этой зоне небольшое количество графита, около 1 % (по объему) выделилось из расплава никеля в период его кристаллизации. Вторая зона определяет пере-

ходный слой с частичным растворением графита. В этой зоне содержание связующего металла уменьшается, а никелевой фазы увеличивается. В третьей зоне наблюдается только незначительное увеличение связующего металла по сравнению с его исходным состоянием.

Образование комбинированных композиций — сложный процесс, включающий миграцию жидкой фазы, диффузию компонентов, растворение включений, заполнение никелевой фазой объемов с растворенным графитом.

На основании экспериментальных данных (рис. 73) можно сделать заключение, что образование зоны, не содержащей первичных частиц графита, ограничивается скоростью растворения частиц графита, поэтому, чтобы управлять этим процессом, необходимо изменять соответствующим образом параметры, оказывающие наиболее сильное воздействие на ограничивающее звено процесса.

В условиях, когда таким звеном является скорость растворения графита, глубина и скорость образования слоя, не содержащего первичных частиц графита, зависят от размера частиц графита, их количества, концентрации углерода и никелевом расплаве. Очевидно, что чем больше размер включения графита, тем при прочих равных условиях требуется большее время для их полного растворения в расплаве никеля. С увеличением времени контакта образцов ВН20Г с расплавом никеля наблюдается рост толщины слоя WC—Ni. После выдержки образцов ВН20Г с расплавом в течение 2, 8, 15 и 20 мин в образцах образовался слой WC—Ni, не содержащий частиц графита, толщиной соответственно 1, 2, 4, 5 мм, при этом скорость роста этого слоя снижалась во времени. Следует отметить, что для достижения высоких физико-механических характеристик изделий из комбинированной композиции WC—Ni — графит достаточно иметь слой, не содержащий частиц графита толщиной около 5 мм.

Содержание графита в композиции заметно влияет на скорость образования зоны без частиц графита. После выдержки 8 мин в композициях ВН20Г1, ВН20Г2, ВН20Г3; ВН20Г4, и ВН20Г6, содержащих соответственно 5,4; 12,1; 17,3; 22,0; 30,1 % графита (по объему), толщина слоя, не содержащего частиц графита составила 5,6; 3,5; 2,0; 1,0; 0,4 мм. Уменьшение толщины слоя с растворенными частицами графита при переходе от композиции ВН20Г1 к ВН20Г6, по-видимому, связано с увеличением содержания графита.

Чтобы интенсифицировать растворение графита, необходимо в расплав никеля ввести карбидообразующие элементы. Такие элементы, вступая во взаимодействие с растворенным

углеродом, связывают его в карбиды, поддерживая его низкую активность в расплаве, что способствует растворению графита. Одним из активных карбидообразующих элементов является титан. Согласно диаграмме состояния Ni—Ti [183] введение в никель 12,6 % Ti (по массе) снижает его температуру плавления от 1453 до 1304 °C. Применение этого состава удобно в том смысле, что выше температуры расплавления связующего металла в композиции ВН20Г титаноникелевый сплав и никелевая фаза композиции находятся в жидком состоянии. Исследования показали, что применение никельтитанового расплава позволяет в пять — восемь раз увеличить скорость растворения частиц графита в композиции ВН20Г3. После проникновения этого расплава в образцах ВН20Г3 исчезли частицы графита, на их месте образовались скопления никелевой фазы и сложного карбида (Ti, W) C. Этот карбид образовался в результате взаимодействия титана с графитом и последующим растворением в карбиде титана карбида вольфрама. В итоге после проникновения никельтитанового расплава в образцы ВН20Г3 образовалась трехфазная комбинированная композиция TiC—WC—Ni/WC—Ni—графит. Рассмотренный пример иллюстрирует образование комбинированных спеченных композиций путем взаимодействия одной из твердых фаз с расплавом, исчезновения этой фазы и появления качественно новой.

Сравнительные испытания физико-механических свойств исходной композиции ВН20Г3 и комбинированной TiC—WC—Ni/WC—Ni—графит показали, что комбинированные композиции TiC—WC—Ni/WC—Ni—графит имеют в два раза более высокие предел прочности при изгибе и ударную вязкость (табл. 20). Слой, в котором растворен графит, обладает более высокой твердостью и плотностью. Образцы из комбинирован-

Таблица 20. **Физико-механические свойства композиции TiC—WC—Ni/WC—Ni—C**

Состояние композиции	Плотность, г/см³	Предел прочности при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м²	Твердость, *HRA*	
				слоя с графитом	слоя, насыщенного расплавом
Исходное	10,75	400	13,7	42,6	—
Насыщенная расплавом	11,71	880	23,5	48,9	74,8

ной композиции $TiC—WC—Ni/WC—Ni$—графит имеют низкий коэффициент трения, соответствующий составу с графитовыми включениями, и повышенные прочностные характеристики.

2. Создание спеченных изделий с дифференцированными по объему свойствами

Используя процесс миграции расплавов металлов, можно изменять структуру композиции и таким путем создавать новые ее свойства. Этот метод позволяет получать спеченные изделия, состоящие из частей с неоднородной структурой и соответственно обладающие различными свойствами. Чтобы целенаправленно изменять структуру композиционных материалов в заданных участках изделия, необходимо знать напряжения, возникающие в процессе работы изделия, и затем с учетом нагрузок создавать изделия с дифференцированными физико-механическими свойствами. Таким образом, исходным пунктом для создания таких спеченных изделий является анализ условий их работы. С этих позиций рассмотрена проблема создания спеченных изделий с дифференцированными по объему физико-механическими свойствами для горнодобывающей, машиностроительной и металлообрабатывающей промышленности.

В горнодобывающей промышленности основное количество композиционных материалов расходуется на изготовление породоразрушающих элементов, которыми оснащают преимущественно режущий и буровой инструмент. Из композиционных материалов наиболее широкое применение получили спеченные твердые сплавы на основе карбида вольфрама, применяются также композиции, содержащие, кроме карбидов переходных металлов сверхтвердые материалы—алмаз, кубический нитрид бора [12, 205].

Количество горного инструмента, потребляемого отечественной промышленностью, исчисляется десятками миллионов штук. Поэтому повышение его работоспособности является важной народнохозяйственной задачей. Актуальность этой проблемы еще более возрастает в связи с растущим дефицитом вольфрамового сырья.

Работоспособность инструмента прямо пропорциональна объему разрушенной им горной массы и обратно пропорциональна его количеству, израсходованному при эксплуатации. Потери инструмента возникают в результате поломок породоразрушающих элементов, их износа, непропая элементов к стальным державкам, выхода из строя державок. Поломки

и износ породоразрушающих элементов составляют 85—90 % общего количества амортизированного инструмента. Очевидно, что значительного повышения работоспособности и производительности горного инструмента можно достичь, устранив эти виды разрушения. Повышение работоспособности горного инструмента осуществляется по трем направлениям — путем выбора оптимальных режимов его работы, совершенствования конструкции и улучшения физико-механических свойств композиционных рабочих элементов. Эти направления взаимосвязаны и каждое из них влияет на развитие других. Тем не менее повышение физико-механических свойств композиционных материалов, применяемых в инструменте, является основным направлением, определяющим успешное развитие других. Эта задача решалась методом оптимизации содержания тугоплавких частиц и связующего металла, улучшения их свойств, усовершенствования технологии изготовления.

Применительно к спеченным твердым сплавам WC—Co, наиболее широко используемых в горном инструменте, трудность развития указанного направления состоит в том, что при повышении прочности элементов путем увеличения содержания связующего металла происходит снижение их твердости и стойкости к абразивному износу [174]. Стремясь обеспечить высокую износостойкость, увеличивают содержание карбидной фазы, что вызывает снижение прочности элементов, в результате чего они выходят из строя по поломкам. Это противоречие можно устранить путем изготовления элементов с переменным содержанием связующего металла по объему. Чтобы определить участки изделия, подлежащие упрочнению, необходимо уяснить условия работы и характер напряжений, возникающих в период разрушения горной массы. Этим вопросом посвящены работы [67, 81].

Из результатов исследований [67, 81] следует, что при резании горной породы в области режущей кромки возникают высокие касательные напряжения. Наиболее благоприятные условия для эксплуатации спеченных твердосплавных элементов создаются при установке резца с отрицательным передним углом. Такое расположение инструментов позволяет на передней и задней гранях резца создать сжимающие усилия. Основной износ резцов происходит по задней грани, передняя грань при неравномерном процессе резания по неоднородным породам воспринимает циклические и ударные нагрузки. Поломки резцов, как правило, происходят по передней грани. Исходя из этих условий работы, представляется целесообразным изготовлять переднюю грань резцов более прочной, а заднюю износостойкой. Чтобы выявить эффективность

такого подхода повышения работоспособности горнорежущего инструмента были проведены исследования, включающие изготовление по новой технологии спеченных твердосплавных элементов с переменным содержанием связующего металла и их испытание при резании песчаника в условиях, максимально приближенным к производственным [91, 110]. Образцы для исследований были изготовлены из твердых сплавов ВК2, ВК6В и ВК15. Часть образцов из сплава ВК2 иасыщали расплавом кобальта на глубину 4—5 мм. Это позволило получить резцы с переменным содержанием связующего металла по объему. В слое толщиной 4—5 мм содержаиие кобальта уменьшалось от 15 до 2 % (по массе), затем следовал слой с исходным содержанием связующего металла — 2 % Со (по массе). Образцы с переменным содержанием связующего металла обозначали ВК2П. Изменение содержания кобальта по сечению образцов вызвало соответствующее изменение их физико-механических свойств, в частности предела прочности при изгибе, твердости (табл. 21). Из образцов был изготовлен инструмент, который испытывали на специальном стенде при резании блока песчаника [91]. Образцы ВК2П паяли к державкам таким образом, что в одном варианте передней гранью был слой, содержащий 2 % Со по массе (обозначенные ВК2 П′), а во втором — передняя грань имела переменное содержание связующего металла. Эти резцы обозначали ВК2П .

Таблица 21. **Физико-механические свойства твердосплавных режущих элементов**

Композиция	Плотность, г/см³	Предел прочности при изгибе, МПа	Твердость, *HRA*	Интенсивность износа, мм/км
ВК15	14,00	1950	87,5	5,65
ВК6В	14,76	1610	88,3	3,30
ВК2	15,20	1100	90,0	1,46
ВК2П′	14,85	1200	90,0	1,46
ВК2П″	14,85	2000	87,0	5,70—2,06

Примечание. В образцах ВК2П′ приведены свойства слоя, содержащего 2 % Со (по массе), а в образцах ВК2П″ — слоя с повышенным содержанием связующего металла

Совместное испытание инструмента, оснащенного резцами из спеченных сплавов ВК15, ВК6В, ВК2, ВК2П′, ВК2П″, позволило установить влияние переменного содержания кобальта на работоспособность инструмента. Для оценки работоспособности использовали значения линейного износа рез-

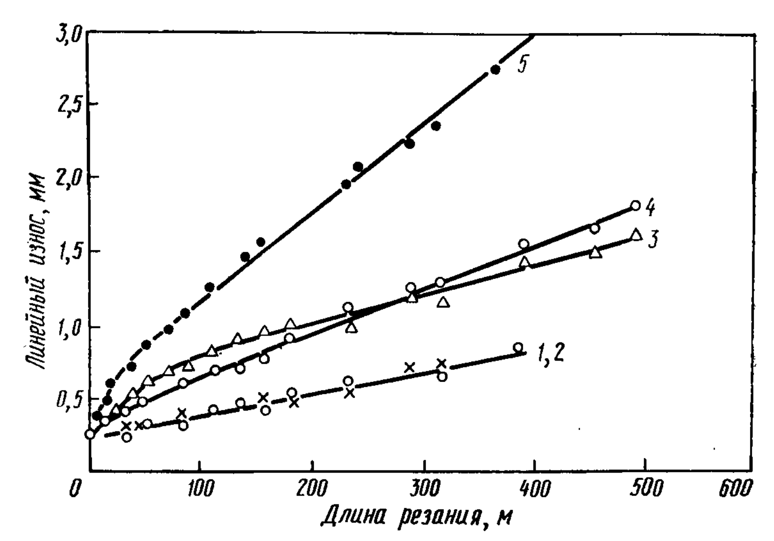


Рис. 74. Зависимость износа инструмента от длины пути резания образцов ВК2 (*1*), ВК2П′ (*2*), ВК2П″ (*3*), ВК6В (*4*), ВК15 (*5*).

цов по задней грани после некоторого пути резания. Результаты испытаний (рис. 74) показали, что износостойкость режущих элементов из сплавов ВК2 и ВК2П′, у которых в контакте с песчаником находился слой, содержащий 2 % Со (по массе), была одинаковой и в 3,9 раз превосходила износостойкость режущих элементов из сплава ВК15. Однако эти резцы имели низкую прочность, в результате чего они разрушались по передней грани после пути резания 300—400 м. Износ резцов, оснащенных сплавами с однородным содержанием кобальта ВК2, ВК6В, ВК15 пропорционален пути, пройденному резцом. Отношение величины износа к пройденному пути определяет интенсивность износа. Для сплавов ВК2, ВК6В, ВК15 после приработки интенсивность износа не зависела от пути резания. В резцах, оснащенных образцами ВК2П″, на начальном этапе до образования площадки затупления 0,6 мм интенсивность износа была равна 5,70 мм/км, затем по мере вступления более износостойких слоев она снижалась и после образования площадки 1,0 мм составила 2,06 мм/км. Такой характер износа резцов ВК2П″ обусловлен переменным содержанием связующего металла по объему. Для режущих элементов из сплавов ВК6В и ВК15, интенсивность износа равна 3,3 и 5,65 мм/км соответственно (см. табл. 21). Это означает, что резцы, оснащенные образцами из сплава ВК2П″, имеют износостойкость в 1,5 раза выше по

сравнению с образцами из сплава ВК6В и в 2,7 раза выше по сравнению с образцами из сплава ВК15. В то же время резцы ВК2П″ имеют такую же прочность, как сплав ВК15, и в 1,3 раза превосходят по прочности сплав ВК6В. Таким образом, замена горного инструмента, оснащенного серийными режущими элементами из сплава ВК6В, инструментом, оснащенным элементами с перемениым содержанием связующего металла, позволяет сократить поломки инструмента и увеличить срок его службы не менее чем в 1,5 раза.

Изготовление режущих элементов с переменным содержанием связующего металла требует высокого уровня управления миграцией жидкой фазы. Необходимо задавать такое распределение связующего металла, которое обеспечивало бы максмальную прочность передней грани без снижения износостойкости резца в целом. Распределение слоев с повышенным содержанием связующего металла обусловлено характером износа резца. Горный инструмент, как правило, в состоянии поставки имеет притупление режущей кромки 0,5 мм, после его приработки площадка износа составляет около 1 мм, а в период работы износ по задией граии достигает 3—5 мм. Таким образом, повышенная прочность передней грани может быть достигнута при создании слоя толщиной до 1 мм с переменным содержанием связующего металла. В этом слое допускается высокое содержание связующего металла, последующие слои должны быть достаточно стойкими к абразивному износу. Для выбора технологических параметров, обеспечивающих требуемое распределение связующего металла по объему изделия, необходимо воспользоваться результатами исследований миграции жидкой фазы, изложенными в предыдущей главе.

Повышения работоспособности горного инструмента можно достигнуть также путем создания специальной конфигурации зоны с повышенным содержанием связующего металла [107]. В конструкции (рис. 75) зона с переменным содержанием кобальта имеет линзообразную форму. Такое исполнение режущего элемента обеспечивает высокую прочность передней грани и стойкость к износу по задней грани. Экспериментальные резцы, оснащениые твердосплавными элементами с переменным содержанием связующего металла, были испытаны в промышленных условиях при прохождении откаточного штрека по гли-

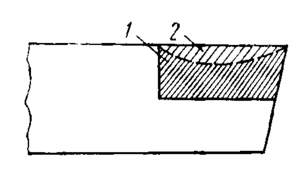


Рис. 75. Горнорежущий инструмент, оснащенный твердосплавным рабочим элементом (*1*) с переменным содержанием связующего металла (*2*).

нистым и песчаным слаицам. В связи с тем что порода была неоднородной по составу, в процессе работы резцы испытывали ударные нагрузки. В этих условиях работы серийные резцы выходили из строя преимущественно из-за поломок. Насыщение кобальтом передней грани опытных резцов позволило устранить их поломки. Основиой вид разрушения опытных резцов был отрыв по пайке. Результаты испытаиий показали увеличение стойкости резцов, оснащенных твердосплавными элементами с переменным содержанием кобальта, в два раза по сравнению с серийными резцами. Применение горного инструмента, оснащенного твердосплавными элементами с переменным содержанием связующего металла, может быть наиболее эффективным при добыче угля, сланцев, различных руд.

Следующую обширную группу по объему производства и значимости представляет буровой инструмент. В зависимости от назначения и условий работы промышленность выпускает несколько типов бурового инструмента, среди которого в наиболее тяжелых условиях работают перфораторные коронки. Рабочие элементы перфораторных коронок подвергаются абразивиому износу, интенсивным ударным нагрузкам. Рабочие элементы изготовляют из спеченных твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Повысить работоспособность перфораторных коронок можно путем увеличения их прочности и стойкости к износу. Чтобы решить эту задачу достаточно создать износостойкую сердцевину твердосплавного элемента, которая должна быть окружеиа прочной оболочкой (см. рис. 69). Износостойкая сердцевина, взаимодействующая непосредственно с горной породой, должна обеспечить высокую производительность инструмента, а пластичная оболочка — гарантировать требуемую прочность и долговечность. Это техническое решение, предложенное еще в 1950-х годах [227, 228], не было реализовано, потому что в то время не существовало технологии, позволяющей изготовлять такие изделия высокого качества. Применение послойного прессования твердосплавных смесей различного состава не позволяло управлять процессом массопереноса расплава металла в период жидкофазного спекания, в результате чего не были достигнуты стабильность свойств выпускаемых изделий, а также требуемое качество. Новый подход к решению этой проблемы предложили авторы работы [135]. Новизна решения поставленной задачи состояла в том, что исследователи дифференцировали технологические операции строго по их назначению. На первом этапе осуществляли спекание изделий по оптимальным режимам, обеспечивая их высокое качество, затем про-

водили упрочнение. Для создания пластичной оболочки был предложен высокотемпературный отжиг спеченных изделий в окислительной среде. В результате более быстрого окисления карбида вольфрама поверхностный слой обогащался связкой. В период последующей вибрационной обработки с поверхности удаляли оксиды вольфрама, а кобальт наклепывали, формируя слой с повышенным содержанием металла. Создание такого слоя не только повышало прочность твердосплавных элементов, но и улучшало качество пайки. В слое, обогащенном металлом, частично релаксировались термические напряжения, возникающие в процессе пайки, и улучшалась адгезия к твердосплавному изделию. Одним из недостатков рассмотренного технологического процесса является угар вольфрама, который является остродефицитным материалом. Этот способ не позволяет создавать толстые слои с повышенным содержанием связки, большие трудности возникают при изготовлении слоев переменной толщины по изделию.

По нашему мнению, повышение работоспособности перфораторных коронок может быть достигнуто более технологичным способом — путем использования миграции расплавов металлов по режимам, предложенным в работах [96, 104]. Одним из способов достижения поставленной цели может быть частичное или полное погружение изделия в расплав металла. Время контакта изделия с расплавом металла и его остывания до температуры затвердевания связующего металла рассчитывают, исходя из требуемой толщины слоя с повышенным содержанием связки. Чтобы получить слой различной толщины, варьируют время контакта частей изделия с расплавом металла. Например, в процессе погружения пластины основанием в расплав кобальта и последующего ее извлечения в зону охлаждения, основание пластины будет находиться более длительное время в контакте с жидким металлом. Создавая соответствующий градиент температуры в пластине после ее извлечения из расплава, нетрудно получить износостойкую сердцевину, смещенную к рабочей части изделия. Отметим, что использование явления поглощения композиционными телами жидких металлов для создания в них переменного содержания связки требует знания не только кинетических особенностей миграции жидкой фазы в теле, но и закономерностей его охлаждения с учетом теплового эффекта кристаллизации жидкой фазы. По-видимому, наиболее приемлемым для этого следует считать высокие скорости охлаждения, позволяющие зафиксировать распределение связующего металла, возникшее в процессе проникновения расплава в изделие. Расчет конфигурации слоя с повышенным содержанием

связующего металла, выполненный на основании математической модели процесса миграции жидкой фазы, дает хорошее совпадение с экспериментальными данными (рис. 76). Задача проникновения расплава кобальта в твердосплавную пластину была решена методом конечных разностей. Некоторое отклонение экспериментальных данных от расчетных наблюдается в центре пластин. Как уже упоминалось, это увеличение содержания связующего металла связано с особенностями затвердевания расплава металла в композиционных телах.

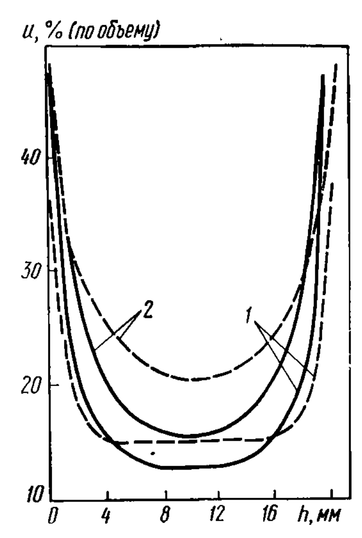


Рис. 76. Изменение содержания связующего металла в пластине после взаимодействия с расплавом кобальта в течение 1,5 мин (*1*) и 5 мин (*2*); сплошные кривые — расчетные значения; штриховые — экспериментальные данные.

Предложенный метод создания пластичной оболочки твердосплавных изделий может быть применен для повышения работоспособности шарошечных долот. Шарошечные долота оснащают твердосплавными штырями, которые, выступая из стального корпуса, разрушают горную породу. В процессе бурения головка штыря подвергается абразивному воздействию горной массы, а боковая поверхность в месте выхода из стального корпуса испытывает изгибающие напряжения. Это приводит к поломкам штырей. Выход из строя шарошечных долот из-за поломок штырей достигает 30 %. Повышение прочности штырей позволяет не только устранить поломки инструмента, но также интенсифицировать его работу. С учетом специфичных условий работы штырей представляется целесообразным увеличить их прочность без снижения износостойкости, т. е. создать изделие с дифференцированными физико-механическими свойствами по объему. Эта задача легко решается насыщением расплавом металла боковой поверхности штырей. Требуемую глубину насыщения и распределение связующего металла в этой зоне получают из решения задачи миграции жидкой фазы в цилиндр через боковую поверхность. Рассмотренные основные принципы повышения работоспособности резцов, перфораторных коронок и шарошечных долот могут быть распространены на

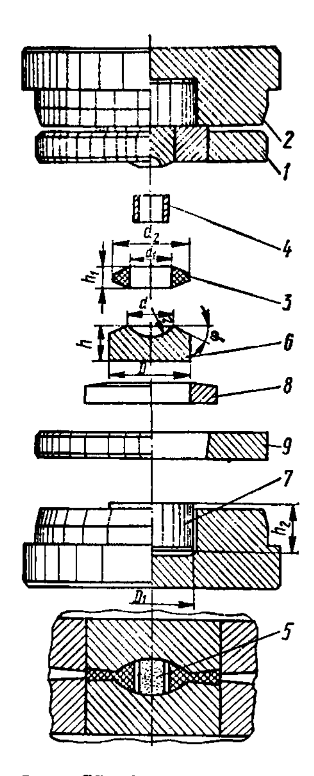


Рис. 77. Аппарат высокого давления:

1 — блок-матрица; 2 — опорная плита; 3 — контейнер; 4 — нагреватель; 5 — реакционная смесь; 6 — матрица; 7 — вставка; 8, 9 — скрепляющие кольца [13].

остальные виды породоразрушающего инструмента.

Традиционными потребителями спеченных изделий является горнодобывающая и металлообрабатывающая промышленности. В последнее время наблюдается широкое применение композиционных материалов в машиностроении, среди этих материалов значительное место занимают спеченные твердые сплавы, бронзы, композиции на основе меди, железа, тугоплавких металлов. С расширением применения композиционных изделий в машиностроении остро стал вопрос о повышении их работоспособности. Одним из эффективных путей решения этой проблемы является создание изделий с дифференцированными физико-механическими свойствами по объему, что может быть достигнуто насыщением участков изделия жидкими металлами. Применение таких изделий проиллюстрируем на примере работы аппаратов высокого давления для синтеза сверхтвердых материалов. Сверхтвердые материалы получают при высоких температурах и давлениях, достигающих 10 ГПа. В Советском Союзе для синтеза сверхтвердых материалов применяют аппараты высокого давления, созданные на базе установки Института физики высоких давлений АН СССР [13]. Аппарат высокого давления (рис. 77) состоит из блок-матриц, опорных плит и контейнера, в котором размещается реакционная смесь. В период сближения блок-матриц контейнер пластически течет, запирает реакционную зону, создавая квазигидравлическое давление. После достижения необходимого давления реакционная смесь разогревается электрическим током. Для создания давлений порядка нескольких гига паскалей требуются материалы с высоким модулем упругости. Такими материалами являются спеченные твердые сплавы WC—Co.

Исследованиями методом конечных элементов и фотоупругости установлено, что при нагружении и разгрузке аппарата

высокого давления в твердосплавной матрице возникает объемное напряженное состояние. В рабочей зоне матрицы в области кромки образуются наиболее высокие нормальные напряжения, которые снижаются в направлении к ее основанию [185]. Основание и прилегающая к нему часть боковой поверхности испытывают значительные растягивающие напряжения [25]. Эти напряжения являются одной из причин выхода из строя аппаратов высокого давления. Установлено, что нормальные напряжения вызывают преимущественно хрупкое разрушение рабочей части матрицы. В основании матрицы образуются трещины, которые приводят к преждевременному ее разрушению.

Срок службы аппаратов высокого давления может быть значительно удлинен путем изготовления твердосплавных матриц с дифференцированными по объему физико-химическими свойствами. Эта проблема была решена с помощью создания твердосплавных матриц с неоднородным распределением по объему связующего металла.

Институтом сверхтвердых материалов АН УССР совместно с Полтавским заводом искусственных алмазов и алмазного инструмента разработана промышленная технология, позволяющая изготовлять рабочую часть твердосплавной матрицы с массовым содержанием кобальта 6-% (остальное карбид вольфрама), а основание — 15 %. При этом в основании матрицы на заданной глубине содержание кобальта плавно уменьшается от 15 до 6 % (по массе). В зависимости от конструктивных особенностей аппаратов высокого давления и условий работы слой с повышенным содержанием связующего металла может иметь форму цилиндра, полусферы, усеченного торроида и т.п. [131].

Твердосплавные матрицы с переменным содержанием связующего металла имеют высокий модуль упругости, предел прочности при сжатии в рабочей части, а в основании — повышенную циклическую прочность, предел прочности при изгибе и растяжении.

Применение твердых сплавов с переменным содержанием связующего металла в аппаратах высокого давления позволило увеличить срок их службы на 40 % [131]. Увеличение содержания связующего металла в твердых сплавах вызывает рост предела прочности на изгиб, растяжения циклической прочности, ударной вязкости [84]. Эта особенность твердых сплавов используется при упрочнении изделий. Очевидно, что для достижения поставленной цели достаточно увеличить содержание связующего металла до 15—20 % (по массе). Руководствуясь этим принципом, обычно разрабатывают кон-

струкции твердосплавных изделий с переменным содержанием связующего металла Естественно, что предварительно необходимо определить эпюры напряжений, возникающих в изделии в процессе работы. Для изделий простых форм можно определить участки упрочнения без сложных исследований напряженного состояния изделия. К таким изделиям относятся гильзы, используемые в компрессорах высокого давления, водометах и других устройствах, где сжимают газ или жидкость. Чтобы получить удовлетворительную работоспособность устройства, необходимо обеспечить высокую износостойкость внутренней поверхности гильзы в сочетании с повышенной ее прочностью. Очевидно, эта задача легко решается путем создания двухслойной гильзы с различным содержанием связующего металла в наружном и внутреннем слоях. Упрочнение наружного слоя достигается его насыщением расплавом металла. С переменным содержанием связующего металла целесообразно изготовлять твердосплавные плунжера, детали пар трения, пуансоны, клапаны и т. п.

Из приведенных примеров следует, что применение процесса миграции жидкой фазы эффективно при изготовлении деталей, испытывающих силовые нагрузки К таким изделиям следует отнести твердосплавный инструмент, применяемый при обработке металлов давлением. При волочении важно обеспечить высокую износостойкость рабочей части, непосредственно деформирующей металл В процессе работы возникают опасные радиальные растягивающие нагрузки, а также усилия в направлении движения металла Чтобы повысить сопротивление волок этим усилиям, необходимо рабочую часть охватить слоем с повышенным содержанием связующего металла. Противоположная задача возникает при повышении работоспособности деформирующих протяжек, в которых жидким металлом насыщают внутреннюю цилиндрическую поверхность. Это позволяет, не снижая износостойкости рабочего деформирующего кольца, увеличить прочность изделия в целом. Таким же путем можно достичь повышения долговечности твердосплавного инструмента, работающего в различных штампах

В области металлорежущего инструмента основное внимание исследователей было уделено повышению эксплуатационных свойств сверл [118, 270]. Здесь выработался традиционный метод, вытекающий из характера износа этого инструмента. Исследователи стремились создать износостойкую режущую часть и достичь повышения прочности путем создания пластичной сердцевины. Другой подход был предложен нами для цельных сверл диаметром 1—3 мм [108]. Чтобы устранить

поломки сверл в области перехода спиральной канавки к хвостовику, последний насыщали расплавом кобальта, что позволило в этой части сверла увеличить содержание связующего металла и соответственно повысить прочностные характеристики. Рабочая часть сверла сохранила высокие режущие свойства.

3. Разработка новых технологий соединения композиционных изделий

Согласно существующей технологии окончательную структуру композиций, состоящих из тугоплавких частиц и связующего металла, создают преимущественно в период жидкофазного спекания. Явление самопроизвольного поглощения жидких металлов беспористыми спеченными телами позволяет создать принципиально новую технологию получения изделий, в которой жидкофазное спекание является промежуточной стадией технологического процесса, а окончательное формирование структуры осуществляют после завершения жидкофазного спекания в период миграции расплава металла. Такая последовательность технологических операций позволяет целенаправленно изменять структуру изделий в заданных областях и создавать изделия с дифференцированными по объему свойствами. По этому технологическому процессу были изготовлены спеченные твердосплавные детали аппаратов высокого давления, режущие элементы горного инструмента, сверла и т. п. [107, 108, 110, 131].

Область применения миграции расплавов металлов не исчерпывается созданием спеченных изделий с неравномерным распределением фаз. Процесс миграции расплавов металлов может качественно влиять на технологию их соединения друг с другом и с металлами.

Пайка композиционных изделий. В настоящее время более 60% твердосплавного инструмента изготовляют пайкой. В процессе пайки возникают термические напряжения, вызываемые различным температурным расширением стали и спеченного твердого сплава. Эти напряжения, а также низкая адгезия припоев к твердому сплаву приводят инструмент к поломкам. На основании анализа возникающих паяльных напряжений были разработаны новые режимы пайки, припои, рекомендованы наиболее благоприятные сочетания составов сталей и твердых сплавов [73]. Этот комплекс методов, по нашему мнению, следует дополнить еще одним — целенаправленным изменением структуры и состава паяемых поверхностей твердосплавных изделий. Предложенный метод может



Рис. 78. Микроструктура поверхностного слоя пластины из композиции TiC—Ni, Mo после взаимодействия с расплавом никеля, × 1500.

быть успешно осуществлен насыщением поверхности твердосплавных изделий различными металлами [102]. Для насыщения могут применяться расплавы металлов группы железа или жидкие припои. Как показали наши исследования, в процессе проникновения кобальта, никеля и железа происходит увеличение содержания связующего металла в изделии. В спеченных твердых сплавах WC—Co, WC—Ni образуется зона, содержащая только насыщаемый металл. По-видимому, для целей пайки полезным является образование зоны, содержащей в качестве связующего металла железоникелевый сплав, способный претерпевать мартенситное превращение в период термической обработки изделия. При мартенситном превращении происходит увеличение объема изделия. Это означает, что в результате такого превращения не только увеличивается прочность сплава в зоне пайки, но и уменьшаются паяльные напряжения. В некоторых композициях, например TiC—Ni, Mo, Cr_3C_2—Ni, в процессе поглощения расплава металла не образуется зона, содержащая мигрирующий металл. В этих композициях такую зону можно создать путем образования подслоя металла на поверхности изделия. Наши исследования показали, что после взаимодействия образцов из твердого сплава TiC—Ni, Mo с расплавом никеля образуется слой с переменным содержанием связующего металла, поверхность которого покрыта расплавом никеля (рис. 78). В процессе пайки таких изделий осуществляется взаимодействие жидкого припоя с никелевым подслоем и стальным изделием. Зона пайки образцов, насыщенных расплавом металла, схематично представлена на рис. 79. В композиции *1* содержание связующего металла сохраняется в исходном состоянии. В слое *2* объемное содержание связующего металла возрастает по направлению к поверхности соединения от 10 до 38 %, переходя в никелевый подслой *3*. Вся зона пайки, включающая слой с повышенным содержанием свя-

Рис. 79. Зона соединения композиции со сталью.

зующего металла 2, подслой 3, припой 4 и стальное изделие 5, представляет наиболее благоприятное сочетание, обеспечивающее релаксацию паяльных напряжений и высокую адгезию припоя к обеим соединяемым деталям. Толщина подслоя 3 и припоя 4 выбирается на основании расчетов, предложенных автором работы [73].

Капиллярная сварка композиционных материалов. Спеченные материалы применяют для изготовления различных крупногабаритных деталей: гильз, шпинделей, плунжеров, борштанг, клапанов, сопел, пуансонов и т. п. Размеры этих изделий нередко превышают 1000 мм, а масса достигает 100 кг. Получение крупногабаритных изделий традиционными методами порошковой металлургии связано с определенными трудностями.

Чтобы получить брикет заготовки втулки высотой более 150 мм с однородной плотностью по объему применяют гидростатическое прессование смесей с последующей механической обработкой [11]. В процессе жидкофазного спекания крупногабаритных изделий происходит коробление, вызываемое неравномерным нагревом брикетов по высоте, наблюдается также пластическое течение материала в основании изделий. Отмеченные трудности изготовления крупногабаритных изделий были успешно преодолены методом сварки композиционных материалов. Новая технология основана на процессе миграции жидкой фазы в соединяемых деталях и капиллярных эффектах, возникающих в зоне сварки. Этот метод получил название капиллярной сварки.

Способ изготовления спеченных изделий капиллярной сваркой был предложен М. М. Бабичем [7] и осуществлен при изготовлении крупногабаритных изделий из спеченных твердых сплавов WC—Co [9]. Несколько позже этот метод был использован Эллисом и Таркеном [218] применительно к композиционным материалам на основе карбида титана. Дальнейшее усовершенствование технологии капиллярной сварки, а также ее теоретическое обоснование и исследование механизма были выполнены авторами [18, 19, 101, 105, 111]. Технология капиллярной сварки композиционных изделий включает изготовление небольших, простых по форме элементов изделия, обработку свариваемых поверхностей, сборку изделия, нагрев выше температуры плавления связующего металла в композиции и выдержку, достаточную для формирования структуры зоны сварки.

После механической обработки на соединяемых поверхностях имеются впадины и выступы, размеры которых характеризуют шероховатость поверхности и ее волнистость. При соединении элементов этими поверхностями возникает ансамбль полостей различного размера. Максимальный размер полости, очевидно, не превышает удвоенной шероховатости или волнистости обработанных поверхностей. Для успешного протекания капиллярной сварки необходимо добиться заполнения жидкой фазой полостей в зоне соединения. Из результатов исследований устойчивости пор в композиционных материалах следует, что образовавшиеся полости могут заполняться расплавом металла самопроизвольно, если их размер не превышает некоторого размера $d_{кр}$, определяемого выражением (3.22). Значение $d_{кр}$ зависит от краевого угла смачивания стенок полостей расплавом металла, поверхностного натяжения на границе жидкость — газ, содержания жидкой фазы в композиции и удельной поверхности тугоплавких частиц. Изменение этих параметров оказывает заметное влияние на устойчивость пор в зоне соединения деталей.

Для того чтобы в зоне сварки образовались полости, способные самопроизвольно заполняться расплавом металла, шероховатость и волнистость обработанных поверхностей не должна превышать $d_{кр}/2$. Требуемые значения этих величин могут быть получены из зависимости (3.22). В практической работе целесообразно пользоваться упрощенным выражением для расчета $d'_{кр}$:

$$d'_{кр} = \frac{\mathcal{H}}{S_V}\left(\frac{u_m}{1 - u_m}\right)^{1/3}, \qquad (5.1)$$

где $\mathcal{H}$ — коэффициент.

Получаемые из зависимости (5.1) значения $d'_{кр}$ несколько меньше значений, вычисленных на основании более точного выражения (3.22), поэтому все полости, для которых $d < d'_{кр}$ также самопроизвольно зарастают. Значение коэффициента $\mathcal{H}$ может быть определено графически по углу наклона прямой, построенной в координатах $d'_{кр} — \frac{1}{S_V} \times \left(\frac{u_m}{1 - u_m}\right)^{1/3}$.

Теоретическое описание капиллярной сварки базируется на исследованиях аномального поведения жидких металлов в капиллярах, образованных поверхностями композиционных изделий, и устойчивости пор.

Механизм зарастания полостей в зоне сварки можно представить следующим образом. Выше температуры плавления связующего металла в композиции появляется жидкая фаза,

которая смачивает обработанную поверхность. В результате протекания этого процесса в местах соприкосновения двух соединяемых поверхностей образуются жидкие манжеты. В этот момент вступают в действие капиллярные силы. Если $P_к > П$, то полость заполняется расплавом металла, поступающим из объемов свариваемых элементов (см. рис. 47). Заполнение полости расплавом металла можно считать первым этапом сварки. В композициях, в которых отсутствует давление миграции, например WC—Cu, Cr_3C_2—Cu, капиллярная сварка на первом этапе завершается. В месте соединения таких изделий обнаруживается прослойка металла. При сварке этих композиций жидкий металл заполняет полости любого размера. Если в композиции существует давление миграции, то на жидкий металл в зоне соединения со стороны элементов действует всасывающая сила, вызываемая давлением миграции П. Согласно условию заполнения полости металлом $P_к > П$, поэтому давление миграции не может вызвать обнажение полостей и образование пор. Действие давления миграции приводит к постепенному выравниваиию содержания жидкости по объему изделия. Расплав металла мигрирует из полости в объем соединяемых элементов, а на его место поступают тугоплавкие частицы. Перемещение частиц в зону сварки происходит путем их перекристаллизации через жидкую фазу. Этому способствует также механическая обработка, в результате которой в поверхностном слое возникают микронапряжения и образуются частицы неравновесной формы. Появление жидкой фазы интенсифицирует перекристаллизацию частиц в обработанном слое элементов изделия.

Миграция жидкой фазы связана с перестройкой тугоплавкого скелета. На первом этапе сварки в результате миграции расплава металла из элементов в зону сварки увеличивается площадь коитакта частиц, что позволяет высвободить некоторый объем жидкости, поступающий в полость. На втором этапе сварки протекает обратный процесс — миграция расплава металла из полости в объем изделия. Это вызывает увеличение площади межфазной поверхности твердое тело — жидкость и уменьшение площади контакта частиц. Перекристаллизация частиц, перестройка тугоплавкого скелета приводят в итоге к зарастанию зоны сварки и при достаточной выдержке — к образованию в ней однородной структуры (рис. 80). Процесс формирования однородной структуры в зоне соединения относится ко второму этапу сварки. Время протекания второго этапа неодинаково для различных композиций. В композициях на основе карбида титана процесс заполнения расплавом металла полости завершается обычно за 1,5—5 мин,

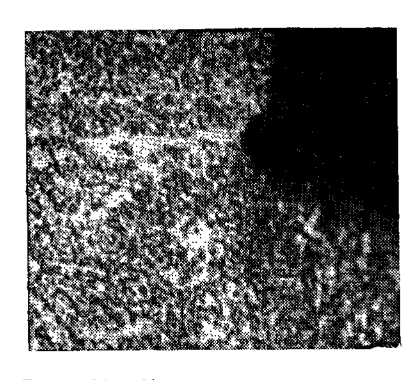


Рис. 80. Микроструктура зоны соединения образцов из композиции WC—Ni после выдержки 19 мин, × 1000.

а формирование однородной структуры в зоне сварки длится около 30 мин. В композициях Cr_3C_2—Ni второй этап сварки увеличивается до 2 ч и полностью не завершается. В зоне сварки сохраняется повышенное содержание связующего металла. В композиционных материалах на основе карбида вольфрама процесс формирования однородной структуры завершается за 5—10 мин. При этом оба этапа практически протекают одновременно.

Итак, первый этап сварки включает заполнение расплавом металла зазора, образованного соединяемыми поверхностями элементов изделия, а второй — формирование однородной структуры в зоне сварки. Первый и второй этапы капиллярной сварки обусловлены в основном различными скоростями заполнения полости жидким металлом и формирования однородной структуры, связанной преимущественно с интенсивностью перекристаллизации частиц. Если скорость заполнения жидким металлом полости больше скорости перекристаллизации тугоплавких частиц и миграции жидкости в соединяемых элементах изделия, то в композиции различают оба этапа сварки. Если скорость заполнения полости близка скоростям процессов, протекающих при формировании однородной структуры в зоне соединения, то четко разделить этапы сварки затруднительно. В то же время не вызывает сомнения тот факт, что выравнивание жидкой фазы по объему изделия протекает после заполнения полости расплавом металла.

Сварка изделий, как правило, осуществляется без приложения внешнего давления, только за счет сил, вызываемых капиллярным давлением расплава металла в зоне соединения. Как было показано выше, этот процесс протекает самопроизвольно, если соединяемые поверхности обработаны с шероховатостью и волнистостью, не превышающей значения $d_{кр}/2$. Для успешного осуществления процесса сварки некоторых композиций, например ВК4, величина шероховатости и волнистости соединяемых поверхностей не должна превышать 1—2 мкм. Обработка больших поверхностей иногда связана со значительными трудностями. Чтобы добиться высокого качества сварки поверхностей с грубой обработкой, к соеди-

няемым элементам изделия прикладывают сжимающие усилия, под действием которых неровности обработанных поверхностей деформируются, а полости уменьшаются до требуемых размеров. Дополнительное давление на зону сварки позволяет создать условия, способствующие самопроизвольному заполнению полостей. Нанесение металлических легкоплавких пленок на соединяемые поверхности элементов изделий, изготовленных из композиций с высоким давлением миграции, может быть эффективным только на первом этапе сварки, когда в результате плавления пленок полость быстро заполняется жидким металлом. Если в зоне соединения образовались устойчивые полости ($d_{пол} > d_{кр}$), то под действием давления миграции жидкость уходит в объемы элементов, в результате чего в зоне сварки образуются поры. При сварке металлизированных поверхностей эффективным бывает приложение внешнего давления. В процессе миграции жидкой фазы из полости в изделие его слои, контактирующие с расплавом металла полости, обогащаются связкой, становятся пластичными. В этом состоянии неровности поверхностей легко деформируются, что приводит к уменьшению размеров полостей, переводя их в неустойчивое состояние.

В процессе сварки некоторых изделий наблюдается искажение геометрии соединяемых поверхностей, что приводит к образованию крупных пор, непроваров. Это явление обычно имеет место при сварке композиционных изделий, полученных горячим прессованием. В период горячего прессования расплав металла выдавливается из сердцевины изделия в периферийные области, в результате чего получают изделия с неравномерным распределением связующего металла по объему. В таком изделии выше температуры плавления связующего металла протекает процесс выравнивания жидкой фазы, мигрирующей из периферийных областей к центру. Миграция расплава металла вызывает соответствующее изменение объема изделия, что приводит к вспучиванию сердцевины и в итоге к искажению геометрии соединяемых поверхностей. Эти изменения бывают настолько велики, что сварка проходит только в центральной части изделия.

Чтобы избежать указанного явления, перед механической обработкой элементов приводят их отжиг выше температуры плавления связующего металла. Время выдержки должно быть достаточным для завершения миграции жидкой фазы в объеме элементов изделия [100]. В цилиндрических образцах диаметром 20 мм, длиной 40 мм, полученных горячим прессованием твердосплавной смеси ВК10 (10 % Co, 90 % × WC по массе), содержание кобальта по массе в центральной

части образцов составляло 8—9 %, а на периферии 12— 11 %. В период сварки содержание жидкой фазы по объему выравнивалось, что вызвало поднятие центральной части торцов и опускание краев, при этом отклонение от первоначальной плоскости достигало 900 мкм. Это привело к образованию зазора толщиной более 1000 мкм. Такой зазор не может заполниться расплавом кобальта, так как его толщина больше $d_{кр}$. Для композиции ВК10 $d_{кр}$= 7 мкм. Предварительный отжиг образцов при температуре 1390 °С в течение 30 мин устранил неблагоприятные явления в процессе сварки горячепрессованных образцов.

Капиллярная сварка является одним из перспективных методов получения композиционных изделий с дифференцированными физико-механическими свойствами. Технологический процесс предусматривает изготовление элементов изделия из различных по составу и структуре композиций с последующим их соединением. В период сварки таких элементов наряду с рассмотренными процессами протекает диффузия компонентов и миграция расплава металла через зону соединения из одного элемента в другой.

Закономерности миграции расплава металла между спеченными образцами различного состава проанализированы в первой главе. В настоящей главе рассмотрим влияние миграции жидкой фазы и диффузии компонентов на процесс формирования зоны сварки. Влияние процесса миграции расплава металла на протекание капиллярной сварки ярко выражено при соединении образцов, изготовленных из композиций ВК4 и ВК20. Выбор указанных композиций для иллюстрации влияния процесса миграции жидкой фазы на сварку удобен тем, что на этих образцах были изучены кинетические закономерности массопереноса жидкости, исследованы возникающие при этом граничные эффекты [106]. Композиции ВК4 и ВК20 различаются содержанием расплава кобальта, в связи с чем имеют неодинаковое давление миграции, соответственно равное 0,70 и 0,18 МПа. При соединении образцов из этих композиций создается градиент давления в различных областях системы ВК4—ВК20, который вызывает поток расплава кобальта из образца ВК20 в образец ВК4. Если в результате соединения образцов ВК4 и ВК20 в зоне сварки образовались неустойчивые полости по отношению к композиции ВК4 и ВК20, т. е. $d_{пол} < d_{кр}^{ВК4} < d_{кр}^{ВК20}$, то под действием капиллярного давления расплав металла поступает в полости из обеих композиций и полости заполняются жидкостью. В этот период процесс миграции жидкой фазы из композиции ВК20 и ВК4 практически не протекает. Массо-

перенос жидкости в образец ВК4 наиболее интенсивно происходит в течение второго периода сварки. При этом содержание расплава металла в объеме образцов ВК20 уменьшается, а в объеме образцов ВК4 увеличивается. Исследования показали, что при сварке образцов различного состава и структуры в зоне соединения образуется монолитная однородная структура в том случае, если соединяемые поверхности обработаны с шероховатостью и волнистостью меньше значения $d'_{кр}/2$, вычисленного из зависимости (1,5) для композиции с максимальным давлением миграции.

В выполненных нами исследованиях в зоне сварки образцов также были созданы полости, устойчивые по отношению к композиции ВК4 и неустойчивые в композиции ВК20, т. е. $d_{кр}^{ВК4} < d_{пол} < d_{кр}^{ВК20}$. В этих условиях капиллярное давление, действующее в полости, больше давления миграции композиции ВК20 и меньше давления миграции композиции ВК4, следовательно, под действием капиллярного давления расплав кобальта поступал из композиции в полость, но затем давлением миграции образца ВК4 отсасывался из полости в композицию ВК4. На первом этапе сварки в зоне соединения образцов образовывались цепочки пор, которые заполнились расплавом металла только тогда, когда в результате увеличения содержания жидкости в образцах ВК4 давление миграции снижалось до уровня капиллярного давления в полости. Это приводило к увеличению времени протекания первого этапа сварки в образцах ВК4—ВК20 по сравнению с временем заполнения металлом полостей при сварке образцов ВК4—ВК4 или ВК20—ВК20. После заполнения полости миграция жидкой фазы из образца ВК20 в образец ВК4 продолжалась до момента установления механического равновесия в образцах.

В первый период, когда в зоне соединения существуют поры, а расплав металла мигрирует через небольшие площадки контактов свариваемых элементов, возможно изменение геометрии соединяемых поверхностей, увеличение размеров полости и образование устойчивых пор. Это связано с неравномерным протеканием процесса миграции жидкой фазы по соединяемым поверхностям. Если на некотором участке поверхности окажется большое число контактов, через которые протекает миграция расплава металла, то количество жидкости, прошедшее через этот участок, будет бо́льшим по сравнению с количеством, прошедшим через соседние участки. Как известно, миграция вызывает изменение объема изделия, поэтому на рассматриваемом участке образуется вспучивание,

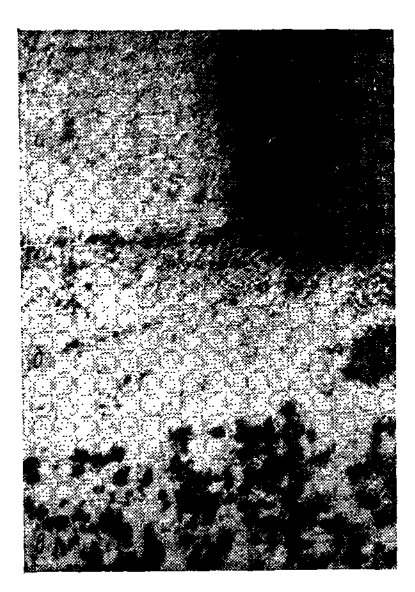


Рис. 81. Микроструктура сварного образца из композиций ВН20 и ВН20Г3 после выдержки 19 мин, × 1000:

а — ВН20; *б* — переходная зона; *в* — ВН20Г3

что ведет к увеличению размера полости. Такие явления наблюдались в процессе сварки изделий по большим поверхностям площадью 30 см^2. Опыт сварки таких изделий показал, что в этих условиях целесообразно к зоне соединения прилагать сжимающие усилия. Дополнительное давление препятствует изменению геометрии поверхности, вызываемому неравномерным протеканием миграции жидкой фазы.

Результаты исследований, полученные на образцах ВК4 — ВК20, распространяются на любые сочетания композиции, различающиеся содержанием жидкой фазы и удельной поверхностью частиц, например ВК15—ВК2, ВК6В—ВК6М, ТН20 — ТН40 и т. п.

На развитие процесса миграции жидкой фазы заметное влияние оказывает прочность тугоплавкого скелета. Этот фактор может оказаться решающим, если свариваемые элементы изготовлены из композиций с хорошо сформированным скелетом, а возникающий градиент давления недостаточный для преодоления этого барьера. Подобное явление было замечено при сварке образцов из композиции Cr_3C_2—Ni, в частности КХН30, КХН6, КХН$_{12}$, КХН20. Перераспределение никеля между свариваемыми образцами не было выявлено (см. рис. 21).

Влияние диффузии компонентов на процесс капиллярной сварки было исследовано на сочетаниях образцов WC—Co/WC—Ni и TiC—Co/TiC—Ni. Образцы были изготовлены таким образом, что в контактирующих парах имели одинаковое давление миграции. Это позволило исключить влияние миграции на процесс сварки. Исследования показали, что сварка выбранных композиций протекает успешно, если капиллярное давление в полости, созданной образцами, больше давления миграции композиций. При образовании устойчи-

вых полостей ($P_к$ < П) сварка не протекает. Взаимная диффузия никеля и кобальта не оказывает заметного влияния на процессы в зоне соединения. В результате диффузии компонентов изменяется состав связующего металла композиций.

Кинетические особенности этого процесса, представленные на рис. 2 и 31, хорошо описываются уравнениями диффузии. В сочетаниях образцов WC—Co/WC—Ni и TiC—Co/TiC—Ni никель и кобальт не образуют друг с другом соединений, поэтому процесс диффузии происходит без структурных изменений в композициях. Если компоненты одиого образца вступают в химическое взаимодействие с компонентами другого образца, то в зоне сварки происходят сложные структурные изменения, в результате которых могут исчезать или возникать новые фазы. Примером таких изменений структуры может служить сварка композиции ВН20 (20,4% Ni, 79,6 % WC, по массе) с композицией ВН20Г3 (19,4 % Ni, 77,6 % WC, 3,0 % С по массе). В структуре композиции ВН20Г3 графит находится в виде включений. Расплав никеля композиции ВН20Г3 насыщен углеродом, который диффундирует в образец ВН20. Никель из образца ВН20 диффундирует в образец ВН20Г3. В результате взаимного массопереноса никеля и углерода в образце ВН20Г3 образовался слой, в котором частицы углерода были полиостью раствореиы в никелевой фазе (рис. 81). Отметим, что прочность образовавшегося свариого шва была выше прочности композиции ВН20Г3.

Технология капиллярной сварки успешно применялась для изготовления спеченных изделий специального назначения. В рабочих камерах компрессоров и импульсных водометов создают давления до 1000 МПа. Основным элементом камер являются гильзы, к которым предъявляются высокие требования по износостойкости и прочности. Исходя из условий работы камер сжатия гильзы были изготовлены из спеченных твердых сплавов WC—Co. Эти изделия имели наружный диаметр 120—80 мм, внутренний 60—40 мм и длину до 400 мм. Твердосплавные гильзы могут быть изготовлены гидростатическим прессованием с последующим спеканием и капиллярной сваркой. Последний технологический процесс представляется наиболее простым в осуществлении и высокопроизводительным. Элементы гильз высотой 20—40 мм изготовляли традиционными приемами порошковой металлургии—прессованием в стальных пресс-формах и спеканием в печах непрерывного действия. Торцы элементов обрабатывали алмазными кругами таким образом, чтобы шероховатость и волнистость поверхностей не превышали значений $d_{кр}$, вычисленных по формуле (1.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Айзенкольб Ф.* Успехи порошковой металлургии.— М.: Металлургия, 1969.— 540 с.
2. *Пат.* (Япония). Скользящий элемент, полученный из твердой спеченной основы, обладающий качествами сухой смазки. Акцептир. заявка № 45—5372.— Опубл. 23.02.70.
3. *Акцептир.* заявка № 52—3044 (Япония). Способ получения сверхпрочного сплава на основе карбида титана.— Опубл. 8.08. 1977.
4. *Алексеева Н. А., Баранов А. И., Креймер Г С.* Прочность, твердость, вязкость металлокерамических твердых сплавов вольфрам—кобальт в зависимости от состава, структуры и температуры испытания.— Изв. АН СССР. Техн. наук. Металлургия и топливо, 1959. № 3, с. 92—98.
5. *Алексеева Н. А., Креймер Г. С., Туманов В. И., Павлова З. И.* Закономерности ползучести металлокерамических твердых сплавов карбид вольфрама — кобальт.—Твердые сплавы, 1967 № 7, с. 88—97.
6. *Арсентьев П. П., Коледов А. А.* Металлические расплавы и их свойства.— М.: Металлургия, 1976.—376 с.
7. *Бабич М. М.* А. с. 140581 (СССР). Способ изготовления твердосплавных изделий.— Опубл. в Б. И. 1961, № 16.
8. *Бабич М. М.* Неоднородность твердых сплавов по содержанию углерода и ее устранение.— Киев : Наук. думка, 1975.— 174 с.
9. *Бабич М. М.* Стыковая сварка твердосплавных металлокерамических изделий.— Порошковая металлургия, 1962, № 2, с. 100—104.
10. *Бабич М. М., Богатырев В. К., Бондаренко В. П. и др.* Двухслойные штыри для оснащения шарошечных долот.— В кн.: Алмазный и твердосплавный инструмент в горном деле. Киев : Техніка, 1965, с. 86—90.
11. *Бабич М. М., Джамаров С. С., Байденко А. А., Лисовский А. Ф.* Опыт изготовления крупногабаритных твердосплавных втулок.— Порошковая металлургия, 1973, № 6, с. 80—82.
12. *Бакуль В. Н., Вовчановский И. Ф., Цыпин Н. В.* Пат. 2285206 (Франция). Сверхтвердый материал.— Опубл. 20.09.74.
13. *Бакуль В. Н., Прихна А. И.* Разработка технологии синтеза алмаза и кубонита и организация их промышленного производства.— В кн.: Синтетические сверхтвердые материалы и твердые сплавы. Киев : ИСМ АН УССР, 1973, с. 3—11.

14. *Бальшин М. Ю.* Порошковая металлургия.— М. : Машгиз, 1948.— 286 с.
15. *Барон Л. И.* Разрушение горных пород проходческими комбайнами. Разрушение тангенциальным инструментом.— М. : Наука, 1973.— 173 с.
16. *Био М.* Вариационные принципы в теории теплообмена.— М. : Энергия, 1975.— 209 с.
17. *Бокштейн Б. С.* Диффузия в металлах.— М. : Металлургия, 1978.— 248 с.
18. *Бондаренко В. П., Лисовский А. Ф.* Капиллярная сварка твердых спеченных сплавов.— Порошковая металлургия, 1973, № 8, с. 28—33.
19. *Бондаренко В. П., Лисовский А. Ф., Данько В. М.* Особенности изготовления крупногабаритных твердосплавных валков.— Синтет. алмазы, 1974, вып. 4, с. 43—44.
20. *Бондаренко В. П., Сирота К. И., Орап А. А. и др.* Исследование влияния состава спеченных материалов на основе твердых сплавов группы ВН на структуру, физико-механические свойства и работоспособность в паре трения.— В кн.: Технология изготовления твердосплавных изделий.— Киев : ИСМ АН УССР, 1978, с. 84—90.
21. *Вальдма Л., Пирсо Ю.* Некоторые свойства легированных карбидохромовых спеченных твердых сплавов. В кн.: Тр. IV Междунар. конф. по порошковой металлургии в ЧССР. Высокие Татры, 14—20 окт. 1974 г., 1974, Т. 2, с. 81—93.
22. *Воробьев Ю. В.* Метод моментов в прикладной математике.— М. : Физматгиз, 1958.— 180 с.
23. *Вульф Ю. В.* Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии.— М. : Гостехиздат, 1952.— 343 с.
24. *Гегузин Я. Е.* Физика спекания.— М. : Наука, 1967.— 360 с.
25. *Герасимович А. В., Марков А. И.* Исследование распределения контактных давлений под плоскими торцами деталей камер высокого давления.— В кн.: Влияние высоких давлений на вещество. Киев: Ин-т пробл. материаловедения, 1978, с. 175—178.
26. *Гиббс В. Д.* Термодинамические работы.— М. : Гостехиздат, 1950.— 492 с.
27. *Голгер Ю. Я., Классен В. И., Русанов А. И.* Об энергетике поверхностных процессов.— В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев : Наук. думка, 1971, с. 9—14.
28. *Голгер Ю. Я., Русанов А. И., Классен В. И.* К термодинамике смачивания и адсорбции.— Докл. АН СССР, 1968, **179**, № 3, с. 617—620.
29. *Горбатов И. Н., Юрченко Д. З., Сычев В. С. и др.* Исследование жаростойкости горячепрессованных сплавов на основе карбида хрома.— Порошковая металлургия, 1980, № 6, с. 71—74.
30. *Гороховский В. И.* Вариационные методы в динамике термической плазмы.— Изв. сиб. отд-ния. АН СССР. Сер.техн. наук, 1979, № 1, с. 38—50.
31. *Григорьева В. В., Клименко В. Н.* Карбидохромовые твердые сплавы.— Цв. металлы, 1960, № 1, с. 67—70.
32. *Григор'єва В. В., Клименко В. М.* Сплави на основі карбіду хрому.— Київ : Вид-во АН УРСР, 1961.— 55 с.
33. *Григорьева В. В., Клименко В. Н., Косолапова Т. Я.* Карбиды хрома как основа металлокерамических материалов с особыми

свойствами.— В кн.: Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов. Киев : Изд-во АН УССР, 1958, с. 80—89.
34. *Гроот С. Р. де.* Термодинамика необратимых процессов.— М.: Гостехиздат, 1956.— 280 с.
35. *Гуггенгейм Э. А.* Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса.— Л. : Госхимиздат, 1941.— 188 с.
36. *Даниэльс Ф., Альберти Р.* Физическая химия.— М. : Выс: шк. 1967.— 783 с.
37. *Дерягин Б. В.* Динамика тонких слоев жидкостей.— В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках. М. : Наука, 1979, с. 103—109.
38. *Дерягин Б. В.* К вопросу определения понятия и величины расклинивающего давления и его роли в статике и кинетике тонких слоев жидкостей.— Коллоид. журн. 1955, 17, № 3, с. 207—214.
39. *Дерягин Б. В., Гутоп Ю. В.* Расклинивающее давление и равновесие свободных пленок.— Коллоид. журн., 1965, 27, № 5, с. 674—680.
40. *Дерягин Б. В., Обухов Е. В.* Аномальные свойства тонких слоев жидкости.— Там же, 1935, 1, № 5, с. 385—387.
41. *Джонс В. Д.* Основы порошковой металлургии. Прессование и спекание.— М. : Мир, 1965.— 403 с.
42. *Довбищук М. Н., Витрянюк В. К., Крушинский А. Н., Муха И. М.* Исследования возможности получения твердосплавных изделий с переменными физико-механическими свойствами.— Порошковая металлургия, 1966, № 9, с. 37—41.
43. *Дувалян А. В.* Метод приближенного определения дисперсии двугранных углов в объеме сплава.— Завод. лаб. 1971, 37, № 8, с. 939—941.
44. *Елютин В. П., Костиков В. И., Лысов Б. С. и др.* Высокотемпературные материалы. М. : Ч. 2. Металлургия, 1973.— 464 с.
45. *Еременко В. Н.* Взаимодействие карбида титана с металлами семейства железа.— Журн. неорган. химии, 1956, 1, вып. 9, с. 2131—2148.
46. *Еременко В. Н.* Поверхностное натяжение жидких металлов. Укр. хим. журн., 1962, 28, № 4, с. 427—440.
47. *Еременко В. Н.* Поверхностные явления и их роль в процессах жидкофазного спекания и пропитки пористых тел жидкими металлами.— В кн.: Современные проблемы порошковой металлургии. Киев : Наук. думка, 1970, с. 101—121.
48. *Еременко В. Н.* Физико-химические основы формирования металлокерамического тела.— В кн.: Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии. Киев: Изд-во АН УССР, 1961, с. 5—15.
49. *Єременко В. Н., Іващенко Ю. М.* Основи прецізійного вимірювання поверхневої енергії розплавів за методом лежачої краплі. К. : Наук. думка, 1972.— 234 с.
50. *Еременко В. Н., Косолапова Т. Я.* Еще о взаимодействии карбида титана с никелем.— Вопр. порошков. металлургии и прочности материалов, 1959, вып. 7, с. 3—6.
51. *Еременко В. Н., Лесник Н. Д.* Взаимодействие карбида титана с кобальтом.— Там же, 1956, вып. 3, с. 73—80.
52. *Еременко В. Н., Лесник Н. Д.* Исследование кинетики пропитки пористых тел жидкими металлами.— В кн.: Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии. Киев : Изд-во АН УССР, 1961, с. 155—177.
53. *Еременко В. Н., Лесник Н. Д.* О пропитке пористого карбида

титана кобальтом, никелем и их сплавами с медью.— Порошковая металлургия, 1961, № 1, с. 43—49.
54. *Єременко В. Н., Найдич Ю. В.* Змочування рідкими металами поверхень тугоплавких сполук.— К. : Вид-во АН УРСР, 1958.— 48 с.
55. *Еременко В. Н., Найдич Ю. В.* Смачиваемость боридов и карбидов жидкими металлами.— Журн. неорган. химии, 1959, **4**, вып. 9, с. 2052—2057.
56. *Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Лавриненко И. А.* Изучение процессов уплотнения при спекании в присутствии жидкой фазы. Порошковая металлургия, 1962, № 4, с. 72—75.
57. *Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Лавриненко И. А.* Спекание в присутствии жидкой металлической фазы.— Киев : Наук. думка, 1968.— 123 с.
58. *Еременко В. Н., Ниженко В. И.* Влияние углерода на поверхностное натяжение жидких Co и Ni и их межфазное натяжение на границе с окисью алюминия.— Укр. хим. журн., 1960, **26**, № 4, с. 423—428.
59. *Еременко В. Н., Полякова В. М., Голубенко З. П.* Взаимодействие карбида титана с никелем.— Вопр. порошковой металлургии и прочности материалов, 1956, вып. 3, с. 62—72.
60. *Еременко В. Н., Фесенко В. В.* Скорость пропитки карбида титана медно-никелевыми сплавами.— В кн.: Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии. Киев : Изд-во АН УССР, 1961, с. 178—181.
61. *Зарубин Н. М., Трубников Р. А.* К изучению диаграммы состояния системы карбид хрома — кобальт и карбид хрома — никель.— Редкие металлы, 1935, № 2, с. 38—40.
62. *Ивенсен В. А.* Влияние условий изготовления на прочность твердых сплавов WC—Co и проблема связи прочности этих сплавов со структурой и составом.— Порошковая металлургия, 1963, № 3, с. 37—51.
63. *Ивенсен В. А.* О зависимости прочности твердого сплава WC—Co при растяжении от содержания кобальта.— Там же, 1972, № 11, с. 85—92.
64. *Ивенсен В. А.* О некоторых вопросах прочности металлокерамических твердых сплавов.— Там же, 1961, № 5, с. 26—32.
65. *Ивенсен В. А.* О некоторых особенностях строения карбидных фаз металлокерамических твердых сплавов.— В кн.: Сборник материалов по металловедению и технологии изготовления металлокерамических твердых сплавов, тугоплавких металлов и соединений на их основе. М. : Центр. ин-т информ. цв. металлургии, 1962, ч. 1, с. 104—111.
66. *Ивенсен В. А., Эйдук О. И.* Структура двухфазных металлокерамических твердых сплавов.— Порошковая металлургия, 1964, № 1, с. 56—64.
67. *Карюк Г. Г., Савченко В. И., Шокотько С. Г. и др.* Исследование напряженного состояния плоских моделей резцов поляризационно-оптическим методом.— В кн.: Алмазный и твердосплавный инструмент в горном деле. Киев : Техніка, 1965, с. 145—148.
68. *Касьян М. В., Тер-Азарьев И. А., Оганесян Р. А.* А. с. 509011 (СССР). Способ изготовления многослойных твердосплавных изделий.— Опубл. в Б. И. 1976, № 36.
69. *Кипарисов С. С., Нарва В. К., Даляева Л. И.* Новые износостойкие материалы с использованием карбида титана.— М. : Цветметинформация, 1972.— 30 с.

70. *Киффер Р., Бенезовский Ф.* Твердые сплавы.— М. : Металлургия, 1971.— 392 с.
71. *Клименко В. Н., Маслюк В. А.* Влияние легирования карбидной и связующей фаз на свойства спеченных сплавов карбид хрома — никель.— В кн.: Материалы XI Всесоюзн. конф. по порошковой металлургии, Ереван, 24—30 сент. 1973 г. Ереван, 1973, с. 59—60.
72. *Клименко В. Н., Маслюк В. А., Радомысельский И. Д.* Структура и свойства твердых сплавов карбид хрома — никель, легированных фосфором.— В кн.: Докл. IV Междунар. конф. по порошковой металлургии в Польше, Закопане, 1975. 1975, с. 37—52.
73. *Клочко Н. А.* Основы технологии пайки и термообработки твердосплавного инструмента.— М. : Металлургия, 1981.— 200 с.
74. *Ковальский А. Е., Уманский Я. С.* Рентгеновское исследование псевдобинарных систем. TaC—TiC, NbC—TiC, TaC—ZrC, NbC—ZrC.— Журн. физ. химии, 1946, **20**, № 8, с. 769—772.
75. *Ковнер С. С.* Условия термического подобия в процессах промерзания и оттаивания.— Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз. 1943, № 3, с. 143—146.
76. *Коздоба Л. А.* Методы решения нелинейных задач теплопроводности.— М. : Наука, 1975.— 228 с.
77. *Колесников П. М.* Методы решения нелинейных уравнений теории переноса.— В кн.: Аналитические и численные методы в теории переноса. Минск : Ин-т тепло- и массообмена АН БССР, 1977, с. 3—49.
78. *Колесниченко Г. А.* О смачиваемости тугоплавких ковалентных кристаллов металлическими расплавами.— В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев : Наук. думка, 1972, с. 71—74.
79. *Корольков А. Н., Лавер А. М.* О диаграмме состояния системы WC—Co.— Металлургия, 1934, **9**, № 2, с. 53—55.
80. *Косолапова Т. Я.* Карбиды.— М. : Металлургия, 1968.— 300 с.
81. *Крапивин М. Г.* Горные инструменты.— М. : Недра, 1979. — 263 с.
82. *Краус И.* Термические напряжения в металлокерамических твердых сплавах WC—Co со средней величиной зерна WC 2,2μ и 3,0μ.— Чехосл. физ. журн., 1965, **15**, № 5, с. 367—371.
83. *Креймер Г. С.* Прочность, твердость и строение металлокерамических твердых сплавов карбид вольфрама — кобальт.— Изв. АН СССР Отд-ние техн. наук. Металлургия и топливо, 1960, № 4, с. 129—135.
84. *Креймер Г. С.* Прочность твердых сплавов.— М. : Металлургия, 1971.— 247 с.
85. *Креймер Г. С., Ваховская М. Р.* Изменение размера и формы зерен твердого раствора TiC-WC при нагревании в присутствии свободного карбида вольфрама, а также карбида вольфрама и кобальта.— Твердые сплавы, 1959, № 1, с. 205—208.
86. *Креймер Г. С., Туманов В. И., Каменецкая Д. С., Павлова З. И.* О пределе прочности и механизме разрушения металлокерамических твердых сплавов WC—Co при сжатии.— Физика металлов и металловедение, 1964, **17**, № 4, с. 572—577.
87. *Крестовников А. М., Владимиров Л. П., Гуляницкий Б. С., Фишер А. Я.* Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций.— М. : Металлургиздат, 1963.— 416 с.
88. *Кройт Г. Р.* Наука о коллоидах.— М. : Изд-во иностр. лит., 1955.— 538 с.

89. *Лейбензон Л. С.* Руководство по нефтепромысловой механике.— Ч. 1. Гидравлика.— М. ; Л. : ОНТИ НКТП СССР, 1931.— 234 с.
90. *Лепинских Б. М., Кайбышев А. В., Савельев Ю. А.* Диффузия элементов в жидких металлах группы железа.— М. : Наука, 1974.— 192 с.
91. *Линенко Ю. П., Лисовский А. Ф.* К вопросу повышения работоспособности твердосплавного горного инструмента.— Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых, 1972, № 5, с. 57—63.
92. *Линенко Ю. П., Лисовский А. Ф., Вировец Л. Н., Коваленко Э. Д.* Износостойкость резцов, армированных пластинками из твердого сплава с различным содержанием кобальта по их толщине.— В кн.: Горный породоразрушающий инструмент. Киев : Техніка, 1970, с. 73—77.
93. *Лисковец О. А.* Метод прямых.— Дифференц. уравнения, 1965, 1, № 12, с. 1662—1678.
94. *Лисовский А. Ф.* Исследование процесса проникновения расплава никеля в спеченные твердые сплавы на основе карбида титана.— Порошковая металлургия, 1980, № 11, с. 35—38.
95. *Лисовский А. Ф.* Исследование свойств комбинированной спеченной композиции WC—Cu/WC—Co.— В кн.: Технология изготовления твердосплавных изделий.— Киев: ИСМ АН УССР, 1978, с. 22—26.
96. *Лисовский А. Ф.* Исследование спеченных твердых сплавов WC—Fe/WC—Co. Цв. металлы, 1979, № 9, с. 91—94.
97. *Лисовский А. Ф.* Исследование миграции жидкой фазы в спеченной композиции тугоплавкая фаза — жидкий металл.— Сверхтвердые материалы, 1981, № 1, с. 17—24.
98. *Лисовский А. Ф.* О механизме массопереноса жидких металлов в спеченных композиционных материалах.— Инж.-физ. журн. 1979, 37, № 6, с. 977—979.
99. *Лисовский А. Ф.* Термодинамика проникновения кобальтового расплава в металлокерамические твердые сплавы.— В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев : Наук. думка, 1972, с. 223—226.
100. *Лисовский А. Ф., Бондаренко В. П.* А. с. 393042 (СССР). Способ изготовления твердосплавных изделий.— Опубл. в Б. И. 1973, № 33.
101. *Лисовский А. Ф., Бондаренко В. П.* Новая технология изготовления твердосплавных изделий.— Машиностроитель, 1976, № 4, с. 17.
102. *Лисовский А. Ф., Бондаренко В. П., Вишневский А. С.* А. с. 380955 (СССР). Способ пайки твердосплавного изделия с металлическим.— Опубл. в Б. И. 1977, № 43.
103. *Лисовский А. Ф., Бондаренко В. П., Вишневский А. С.* Исследование взаимодействия расплава меди и кобальта с твердым спеченным сплавом ВК6.— В кн.: Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. Киев : Наук. думка, 1975, с. 94—99.
104. *Лисовский А. Ф., Бондаренко В. П., Вишневский А. С., Никитюк А. Ф.* Исследование кинетики процесса проникновения расплава кобальта в твердые сплавы.— Порошковая металлургия, 1974, № 6, с. 76—79.
105. *Лисовский А. Ф., Бондаренко В. П., Вишневский А. С. и др.* Изготовление твердосплавных изделий с переменным содержанием кобальта методом капиллярной сварки.— В кн.: Технология изготовления изделий из твердосплавных смесей в условиях

мелкосерийного производства. Киев : Наук. думка, 1973, с. 41—44.
106. *Лисовский А. Ф., Бондаренко В. П., Куцовская X. М.* О перераспределении жидкой фазы в спеченных твердых сплавах WC—Co.— В кн.: Технология изготовления твердосплавных изделий. Киев : ИСМ АН УССР, 1978, с. 38—43.
107. *Лисовский А. Ф., Бондаренко В. П., Лошак М. Г. и др.* А. с. 634957 (СССР). Горнорежущий инструмент.— Опубл. в Б. И. 1978. № 44.
108. *Лисовский А. Ф., Виноградов А. А.* А. с. 526457 (СССР). Сверло.— Опубл. в Б. И. 1976, № 32.
109. *Лисовский А. Ф., Вишневский А. С., Сирота К. И.* Исследование спеченных твердых сплавов WC—Ni с неравномерным распределением связующего металла.— Порошковая металлургия, 1977, № 5, с. 30—33.
110. *Лисовский А. Ф. Линенко Ю. П.* Металлокерамические твердые сплавы с переменным содержанием кобальта.— Там же, 1972, № 3, с. 38—41.
111. *Лисовский А. Ф., Сирота К. И.* Исследование процесса соединения спеченных сплавов системы карбид вольфрама — никель. Свароч. пр-во, 1980, № 2, с. 11—12.
112. *Лыков А. В.* Некоторые аналитические методы решения задач иестационарной теплопроводности.— Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт, 1969, № 2, с. 3—27.
113. *Лыков А. В.* Применение методов термодинамики необратимых процессов к исследованию тепломассообмена. Инж.-физ. журн., 1965, 9, № 3, с. 287—304.
114. *Лыков А. В.* Теория теплопроводности.— М. : Высш. шк., 1967.— 600 с.
115. *Лыков А. В.* Тепломассообмен.— М. : Энергия, 1972.— 560 с.
116. *Лыков А. В.* Явления переноса в капиллярно-пористых телах.— М. : Гостехиздат, 1954.— 296 с.
117. *Лыков А. В., Михайлов В. А.* Теория тепло- и массопереноса.— М. : Госэнергоиздат, 1963.— 535 с.
118. *Любимов В. Е., Муха И. М., Витрянюк В. К.* Твердосплавные сверла с сердцевиной из высокопрочного сплава.— Станки и инструмент, 1971, № 9, с. 36—37.
119. *Любимов В. Е., Муха И. М., Витрянюк В. К., Довбищук М. Н.* А. с. 243377 (СССР). Сверло.— Опубл. в Б. И. 1969, № 16.
120. *Любов Б. Я.* Расчет скорости затвердевания слитка с учетом температурной зависимости теплофизических параметров металла.— Докл. АН СССР, 1953, 42, 11, № 4, с. 763—766.
121. *Макарян А. М.* Влияние некоторых условий работы твердосплавного режущего инструмента на его износ при резании природного камня : Автореф. дис. канд. техн. наук.— М., 1968.— 13 с.
122. *Миссол В.* Поверхностная энергия раздела фаз в металлах.— М. : Металлургия, 1978.— 176 с.
123. *Михлин С. Г.* Вариационные методы в математической физике.— М. : Наука, 1970.— 512 с.
124. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах.— Киев : Наук. думка, 1972.— 196 с.
125. *Найдич Ю. В.* О корректности и экспериментальной проверке уравнения Юнга для краевого угла смачивания твердых тел жидкостями.— В кн.: Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. Киев : Наук. думка, 1971, с. 26—32.
126. *Найдич Ю. В., Лавриненко И. А.* Исследование капилляриых сил

сцепления между твердыми частицами с прослойкой жидкости на контакте.— Порошковая металлургия, 1965, № 10, с. 61—65.
127. *Найдич Ю. В., Лавриненко И. А., Петрищев В. Я.* Исследование капиллярных сил сцепления между твердыми частицами с прослойкой жидкости на контакте.— Там же. 1965, № 2, с. 50—55.
128. *Огнеупоры* для космоса : (Справочник).— М. : Металлургия, 1967.— 266 с.
129. *Панасюк А. Д.* Физико-химические основы контактного взаимодействия в системе тугоплавкое соединение — жидкий металл.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, 15, № 4, с. 569—573.
130. *Перцов А. В., Траскин В. Ю., Погосян Л. А., Горюнов Ю. В.* Кинетика и механизм распространения расплавов по границам зерен. — В кн.: Адгезия расплавов. Киев : Наук. думка, 1974, с. 69—73.
131. *Пивоваров М. С., Барабан В. П., Жеребцов Ю. В. и др.* Твердые сплавы с переменным содержанием связующего металла повышают срок службы аппаратов высокого давления.— В кн.: Сверхтвердые материалы: Тезисы докл.— Киев : ИСМ АН УССР, 1981, с. 65—66.
132. *Пинес Б. Я.* Спекание, крип, отдых, рекристаллизация и другие явления, обусловленные самодиффузией в кристаллических телах.— Успехи физ. наук, 1954, 52, № 4, с. 501—559.
133. *Пинес Б. Я.* Спекание гетерофазных тел.— Журн. техн. физики, 1956, 26, № 9, с. 2086—2099.
134. *Плющ Г. В., Прядко Г. А., Слезко А. И., Остапчук В. И.* Получение биметаллических твердосплавных изделий методом мундштучного прессования.— Порошковая металлургия, 1971, № 10, с. 82—87.
135. *Повидайло В. А., Симин Р. И., Туманов В. И., Юревич Р. В.* А. С. 354939 (СССР). Способ обработки металлокерамических изделий.— Опубл. в Б. И. 1972 № 31.
136. *Попель С. И., Павлов В. В., Кожурков В. Н., Немченко В. П.* Некоторые вопросы теоретического и экспериментального исследования поверхностных явлений.— В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Киев : Наук. думка, 1968, с. 86—104.
137. *Попов В. А., Глек Л. С.* А. с. 206106 (СССР). Способ производства прокатных валков.— Опубл. в Б. И. 1967, № 24.
138. *Портной К. И., Заболоцкий А. А., Салибеков С. Е., Чубаров В. М.* Классификация композиционных материалов.— Порошковая металлургия, 1977, № 12, с. 70—75.
139. *Порхаев А. П.* Кинетика впитывания жидкости элементарными капиллярами и пористыми материалами.— Коллоид. журн., 1949, 11, № 5, с. 346—353.
140. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов.— М. : Изд-во иностр. лит., 1960.— 127 с.
141. *Ребиндер П. А.* Некоторые итоги развития физико-химической механики.— Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1957, № 11, с. 1284—1297.
142. *Ребиндер П. А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика: Избранные тр.— М. : Наука, 1979.— 384 с.
143. *Ребиндер П. А.* Физико-химическая механика дисперсных структур.— В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М. : Наука, 1966, с. 3—16.

144. *Романов В. Д.* А. с. 29254 (СССР). Способ изготовлеиия фильеров.— Опубл. 28.02.33.
145. *Рудобашта С. П.* Массоперенос в системах с твердой фазой.— М. : Химия, 1980.— 248 с.
146. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления.— Л. : Химия, 1967.— 388 с.
147. *Русанов А. И., Голгер Ю. Я.* О работе смачивания и формулировке правила Дюпре.— Коллоид. журн., 1970, 32, № 4, с. 616—619.
148. *Рыбальченко Р. В., Чапорова И. Н., Третьяков В. И.* О влиянии углерода на растворимость карбида титана в кобальте и некоторые свойства сплавов Ti—C—Co. Журн. неорган. химии, 1961, 6, вып. 11, с. 2517—2527.
149. *Салтыков С. А.* Стереометрическая металлография.— М. : Металлургия, 1970.— 375 с.
150. *Самарский А. А.* Введение в теорию разностных схем.— М. : Наука, 1971.— 552 с.
151. *Самсонов Г. В.* Некоторые вопросы поверхностной активности металлических и неметаллических сплавов в связи с их электронным строением.— В кн.: Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: Изд-во АН УССР, 1963, с. 90—96.
152. *Самсонов Г. В.* Роль образования стабильных электронных конфигураций в формировании свойств химических элементов и соединений.— Укр. хим. журн., 1965, **35**, вып. 12, с. 1233—1247.
153. *Самсонов Г. В., Винницкий И. М.* Тугоплавкие соединения.— М. : Металлургия, 1976.— 560 с.
154. *Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Боровикова М. С.* Взаимодействие тугоплавких боридов с жидкими металлами семейства железа.— Порошковая металлургия, 1973, № 6, с. 51—56.
155. *Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Боровикова М. С.* Исследование процесса смачивания металлоподобных боридов жидкими переходными металлами.— Там же, № 5, с. 61—67.
156. *Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Боровикова М. С.* Смачиваемость боридов металлов IV^a—VI^a подгрупп периодической системы жидкими металлами.— В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев : Наук. думка, 1972, с. 99—102.
157. *Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Козина Г. К.* Смачивание тугоплавких карбидов жидкими металлами.— Порошковая металлургия, 1968, № 11, с. 42—48.
158. *Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Козина Г. К., Дьяконова Л. В.* Контактное взаимодействие тугоплавких соединений с жидкими металлами.— Там же, 1972, № 8, с. 35—37.
159. *Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Козина Г. К., Дьяконова Л. В.* О взаимодействии металлоподобных карбидов с жидкими переходными металлами.— В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев : Наук. думка, 1972, с. 95—98.
160. *Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф.* Конфигурационная модель вещества. Киев : Наук. думка, 1971.— 230 с.
161. *Самсонов Г. В., Уманский Я. С.* Твердые соединения тугоплавких металлов.— М. : Металлургиздат, 1957.— 388 с.
162. *Самсонов Г. В., Эпик А. П.* Тугоплавкие покрытия.— М. : Металлургия, 1973.— 400 с.

163. *Самсонов Г. В., Ясинская Г. А., Тай-Шоу вей.* Тигли из тугоплавких карбидов, боридов, нитридов.— Огнеупоры, 1960, № 1, с. 35—38.
164. *Саульев В. К.* Интегрирование уравнений параболического типа методом сеток.— М. : Физматгиз. 1960.— 324 с.
165. *Семенченко В. К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах.— М. : Гостехиздат, 1957.— 491 с.
166. *Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В.* Физико-химические основы смачивания и растекания.— М. : Химия, 1976.— 230 с.
167. *Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В., Перцов Н. В., Щукин Е. Д.* О распространении ртути по свободной поверхности цинка в связи с изучением адсорбционного понижения прочности.— Докл. АН СССР, 1961, 137, № 6, с. 1413—1415.
168. *Тинклпо Д. Р.* Керметы.— М. : Изд-во иностр. лит., 1962.— 367 с.
169. *Тихонов А. Н., Самарский А. А.* Уравиения математической физики.— М. : Наука, 1977.— 736 с.
170. *Третьяков В. И.* Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов.— М. : Металлургия, 1976.— 528 с.
171. *Третьяков В. И., Емельянова Т. А., Дубинский С. А. и др.* Миграция связующей фазы в слоистых изделиях из твердых сплавов WC—Co. —В кн.: Твердые сплавы и тугоплавкие металлы. М. : Металлургия, 1973, № 14, с. 80—86.
172. *Третьяков В. И., Платов А. Б.* Роль межзеренных границ при пластической деформации твердых сплавов в связи с температурной зависимостью твердости.— В кн.: Твердые сплавы и тугоплавкие металлы. М. : Металлургия, 1971, № 11, с. 15—24.
173. *Туманов В. И.* Свойства сплавов системы карбид вольфрама — кобальт.— М. : Металлургия, 1971.— 95 с.
174. *Туманов В. И., Гольдберг З. А., Ильин Ю. Ф. и др.* Влияние состава и структуры сплавов карбид вольфрама — кобальт на износостойкость при ударно-абразивном истирании.— Твердые сплавы, 1969, № 8, с. 177—186.
175. *Туманов В. И., Горбунов А. Е., Кондратенко Г. М.* Смачиваемость и свойства моно- и диборидов металлов IV^a и VI^a групп.— В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев : Наук. думка, 1972, с. 102—105.
176. *Туманов В. И., Функе В. Ф., Беленькая Л. И., Усольцева Л. Г.* Влияние легирования на поверхностное натяжение металлов группы железа.— Изв. АН СССР. Отд-ние техн. наук. Металлургия и топливо, 1962, № 6, с. 43—48.
177. *Фаулер Р., Гуггенгейм Э. А.* Статистическая термодинамика.— М. : Изд-во иностр. лит., 1940.— 612 с.
178. *Фишмейстер X.* Горячее изостатическое прессование.— В кн.: Порошковая металлургия-77, Киев : Наук. думка, 1977, с. 87—110.
179. *Френкель Я. И.* Вязкое течение в кристаллических телах.— Избр. тр. М. : Изд-во АН СССР, 1958, с. 412—424.
180. *Функе В. Ф., Туманов В. И., Труханова З. С.* Влияние легирования на структуру и свойства металлокерамических твердых сплавов карбид вольфрама — кобальт.— Исслед. по жаропроч. сплавам, 1962, № 8, с. 84—88.
181. *Функе В. Ф., Шуршаков А. Н., Юдковский С. И.* Влияние состава и термической обработки сплавов WC—Co на их структуру и свойства.— Твердые сплавы, 1962, № 4, с. 184—196.

182. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов.— М. : Мир, 1967.— 544 с.
183. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов.— М. : Металлургиздат, 1962.— 1488 с.
184. *Царевский Б. В., Попель С. И.* Адгезия бинарных расплавов на основе железа и твердой окиси алюминия.— В кн.: Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии. Киев : Изд-во АН УССР, 1961, с. 146—154.
185. *Цибенко А. С., Воронин Г. А. и др.* Исследование напряженного состояния твердосплавных камер высокого давления.— Синтет. алмазы, 1979, вып. 2, с. 15—18.
186. *Чапорова И. Н., Васильева Н. П., Султанян Т. А.* Исследование структуры металлокерамических твердых сплавов WC—Co и TiC—WC—Co с помощью электронного микроскопа.— В кн.: Сборник материалов по металловедению и технологии изготовления металлокерамических твердых сплавов тугоплавких металлов и соединений на их основе. М. : Центр. ин-т информ. Цв. металлургии, 1962, ч. 1, с. 112—119.
187. *Чапорова И. Н., Кудрявцева В. И., Вараксина А. В.* Исследование структуры и свойств системы WC—Fe—Ni.— В кн.: Твердые сплавы. М. : Металлургия, 1973, № 12, с. 84—91.
188. *Чапорова И. Н., Кудрявцева В. И., Сапронова З. И.* Изучение расположения границ двуфазной области W + γ-фазы в сечении C—W—Fe, Ni при 1200 °C и влияние содержания углерода на некоторые свойства сплавов этой системы.— В кн.: Твердые сплавы и тугоплавкие металлы. М. : Металлургия, 1973, № 14, с. 22—27.
189. *Чапорова И. Н., Кудрявцева В. И., Сапронова З. И.* Термический и дилатометрический анализ сплавов системы W—C—Fe—Ni.— В кн.: Твердые сплавы и тугоплавкие металлы. М. : Металлургия, 1975, № 15, с. 171—175.
190. *Чапорова И. Н., Кудрявцева В. И., Сапронова З. И., Сычкова Л. В.* Влияние термообработки на структуру и свойства твердого сплава на основе карбида вольфрама с железоникелевой связкой.— В кн.: Твердые сплавы и тугоплавкие металлы. М. : Металлургия, 1977, № 17, с. 20—25.
191. *Чапорова И. Н., Чернявский К. С.* Структура спеченных твердых сплавов.— М. : Металлургия, 1975.— 248 с.
192. *Чапорова И. Н., Щетилина Е. А.* Границы однофазных и двухфазных областей в системах вольфрам — углерод — кобальт и вольфрам — углерод — никель.— Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, 1961, № 1, с. 126—132.
193. *Чапорова И. Н., Щетилина Е. А.* О растворимости карбида вольфрама в кобальте и никеле.— Изв. АН СССР, 1959, № 5, с. 91—96.
194. *Чапорова И. Н., Щетилина Е. А.* Уточнение границ однофазных (Co-фаза и Ni-фаза) областей в тройных системах W—C—Co и W—C—Ni.— Твердые сплавы, 1962, № 4, с. 219—236.
195. *Чепелева В. П., Делеви В. Г., Ткаченко Р. К. и др.* Взаимодействие тугоплавких соединений титана и хрома с некоторыми переходными металлами.— Сверхтвердые материалы, 1980, № 2, с. 12—15.
196. *Чернявский К. С.* Стереология в металловедении.— М. : Металлургия, 1977.— 279 с.

197. *Чех Б.* Вязкое течеиие в процессе спекаиия в присутствии жидкой фазы.— Порошковая металлургия, 1963, № 1, с. 112—119.
198. *Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г.* Макрокинетика процессов в пористых телах.— М. : Наука, 1971.— 363 с.
199. *Шехтер Р. С.* Вариациониый метод в инженерных расчетах.— М. : Мир, 1971.— 271 с.
200. *Щербаков Л. М.* К теории капилляриых эффектов II рода.— Тр. Тул. мех. ин-та, 1955, 7, с. 117—122.
201. *Щербаков Л. М.* Общая теория капилляриых эффектов II рода.— В кн.: Исследоваиия в области поверхностных сил. М. : Изд-во АН СССР, 1961, с. 28—37.
202. *Щербаков Л. М.* О поверхностном натяжении твердого тела по границе раздела с собственным расплавом.— Коллоид. журн. 1961, 23, № 2, с. 215—220.
203. *Щербаков Л. М.* Условия равиовесия моиодисперсной одноком-поиентной системы.— В ки.: Учеи. зап. Кишинев. ун-т 1949, 1, № 2, с. 11—21.
204. *Щербаков Л. М., Терешин В. А.* О зависимости удельной свободной поверхиостной энергии малого объекта от его размеров.— В кн.: Поверхиостные явления в расплавах и возникающих из иих твердых фаз. Нальчик : Кабард.—Балк. кн. изд-во, 1965, с. 157—161.
205. *Эпштейн Е. Ф., Кожевников А. А., Сирик В. Ф. и др.* А. с. 487952 (СССР). Спеченный твердый сплав.— Опубл. в Б. И., 1975, № 38.
206. *Эпштейн П.* Курс термодинамики.— М. ; Л. : ОГИЗ, 1948.— 419 с.
207. *Ясинская Г. А.* Взаимодействие бескислородных тугоплавких соединений с расплавленными металлами.— В кн.: Взаимодействие материалов высокотемпературиого назначения со средой. Киев : Наук. думка, 1968, с. 167—174.
208. *Ясинская Г. А.* Смачиваемость тугоплавких карбидов, боридов и иитридов расплавленными металлами.— Порошковая металлургия, 1966, № 7, с. 53—55.
209. *Anderson P. B.* Hartmetalle erhöhter Zähigkeit.— Planseeber. Pulvermet. 1967, 15, N 3, S. 180—186.
210. *Ardell A. J.* The effect of volume fraction on particle coarsening: theoretical considerations.— Acta met., 1972, 20, N 1, p. 61—77.
211. *Brownlee L. D., Raine T.* Пат. 1118369 (Англия) Laminated carbide tool tips.— Опубл. 03.07.68.
212. *Cannon H. S., Lenel F. V.* Some observations on the mechanism of liquid phase sintering.— In: Pulver metallurgie. 1. Plansee—Seminar, 1952. Reutte/Tirol, 1953, p. 106—115.
213. *Čech B.* Beitrag zur Frage des Wachstums von Kristallkörnern bci der Erzeugung gesinter Karbide.— Neue Hütte, 1958, 3, N 5, S. 300—302.
214. *Dawihl W., Altmeyer G.* Dehnungamessungen an Wolfram—Karbid—Kobalt—Legierunga in Zusammenhand mit der Cerüsttheorie.— Z. Metallk., 1963, 54, N 11, S. 645—650.
215. *Dawihl W., Hinnüber J.* Die Struktur der Hart-metalle.— Kolloid-Z., 1943, 104, N 2/3, S. 233—236.
216. *Dawihl W., Schröter K.* Zur Kenntnis der Vorgänge bu der Sinterung von Hart—Metall—Legierungen.— Z. Metallk., 1950, 41, N 8, S. 231—237.

217. *Duckoworth W. E.* Production of sintered copper-lead bearlng material.— In: Symp. Powder Met. 1954. Iron and Steel Inst. Spec. Rep. 1956, N 58, p. 213—218.
218. *Ellis J. I., Tarkan S. E.* Пат. 3279849 (США). Method for bonding a sintered refractory carbide body to a metalliferous surface.— Опубл. 18.10.66.
219. *Exner E. H.* Untersuchungen über das Pred und Sinterver-halten, einer Wolframkarbid—Kobalt—Hartlegierung.— Metall, 1966, **20**, N 5, S. 448—454.
220. *Exner E. H., Fischmeister H.* Zur experimentellen Überprüfung der Wagner—Lifshitz—Theorie für das Wachstum grober Teilchen.— Z. Metallk., 1970, **61**, H. 3, S. 218—224.
221. *Exner E. H., Fischmeister H.* Theorie des sinterns. T. 3. Das sintern mit flüssiger Phase.— Metall, 1965, **19**, H. 9, S. 941—946.
222. *Finlayson B. A., Scriven L. E.* The method of weighted residuals — a Review.— Appl. Mech. Revs, 1966, **19**, N 9, p. 735—748.
223. *Fischmeister H.* Diskussionsbericht von Hartmetall-kolloquium in Ehrendal.— Jernkontor. ann., 1963, **147**, H. 1, S. 200—217.
224. *Gurland J.* A. study of the sintered tungsten carbide—cobalt alloys.— J. Metals, Sec. 2, 1954, **6**, N 2, p. 285—290.
225. *Gurland J.* Observation on the structure and sintering mechanism of cemented carbides.— Trans. Met. Soc. AIME, 1959, **215**, N 4, p. 601—608.
226. *Gurland J., Norton J. T.* Role of the pinder phase in cemented tungsten carbide—cobalt alloys.— J. Metals, 1952, **10**, N 4, p. 1051—1056.
227. *Haglung D. W.* Пат. 2889138 (США). Rock drill cutting insert.— Опубл. 02.06.59.
228. *Haglung D. W.* Пat. 2842342 (США). Rock drill cutting insert of hard metal.— Опубл. 08.07.58.
229. *Hinnüber J., Rüdiger O.* Le rôle du cobalt dans l'industrie des metaux durs.— Cobalt, 1963, N 19, S. 57—68.
230. *Hinnüber J., Rüdiger O.* Hart-metall-Legierungen hoher Korrosions und Oxydations—beständigkeit.— Arch. Eisenhüttenw. 1953, **24**, H. 3/4, S. 267—274.
231. *Humenik M., Moskowitz D.* Пат. 3878592 (США). Molybdenum nickel chromium bonded titanium carbide.— Опубл. 22.04.75.
232. *Humenik M., Parikh N. M.* Cermets: 1. Fundamental concepts related to microstructure and physical properties of cermet systems.— J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **9**, N 2, p. 60—65.
233. *Huppmann W. J., Kaysser W. A., Yoon D. N., Petrov G.* Progress in liquid phase sintering.— Powder Met. Int., 1979, **11**, N 2, p. 50—51.
234. *Jellinghaus W.* Bieträge zum Dreistoffsystem Eisen-Titan-Kohlenstoff und zur Verbindung FerTi.— Arch. Eisenhüttenw. 1969, **40**, N 10, S. 843—850.
235. *Johnson R. E.* Conflicts bitween Gibbsian thermodynamics and recent treatments of interfacial energies in solid—liquid—vapor systems.— J. Phys. Chem., 1959, **63**, N 10, p. 1655—1658.
236. *Kingedy W. D.* Densification during sintering in the precence of liquid phase. 1. Theory.—J. Appl. Phys., 1959, **30**, N 3, p. 301—306.
237. *Kingery W. D.* Role of surface energies and wetting in metal—ceramic sealing.— Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, N 3, p. 108—112.
238. *Kingery W. D., Halden F. A.* Metal-ceramic interactions: V. Note

on reactions of metals with titanium carbide and titanium nitride.— Ibid., 1955, 34, N 4, p. 117—118.
239. *Kingery W. D., Narasimhan D. D.* Densification during sintering in the presence of liquid phase. II. Experimental.— J. Appl. Phys., 1959, **30**, N 3, p. 307—312.
240. *Kozakevich P., Urbain G.* Surface tension of pure liquid iron, cobalt and nickel at 1550 °C.— J. Iron and Steel Inst., 1957, **186**, pt 2, p. 167—173.
241. *Köster W., Kabermann S.* Das Dreistoffsystem Nickel—Chrom—Kohlenstoff.— Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, N 10, S. 627—630.
242. *Köster W., Sperner F.* Das Dreisffsystem Kobalt—Chrom—Kohlenstoff.— Ibid., 1955, N 9, S. 555—559.
243. *Kubelik J., Navara E., Prochazka V.* Untersuchungen an Sinterbroze — Verbundlagern. — Neue Hütte, 1961, **1**, N 2, S. 115—118.
244. Пат. 2017153 (Англия). Method of producing composite hard metal bodies/Krupp GMBH. Опубл. 13.03.72.
245. *Kuczynski G. C.* Progress in research on sintering with liquid phase.— In: Contemporary inorg. mater. 1978. Proc. 3rd Germ.—Yugosl. meeting. Stuttgart, 1978, p. 32—40.
246. *Kurkjan C. R., Kingery W. D.* Surface tension at elevated temperatures. III. Effect of Cr, In, Sn and Ti liquid nickel surface tension and interfacial energy with Al_2O_3.— J. Phys. Chem., 1956, **60**, N 7, p. 961—963.
247. *Missol W.* Likwacija w spekanych ukladach cialo stale-ciecz w przypadku częściowego zwilżania fazy stalej fazą ciekłą.— Pr. Inst. Hutn., 1965, **17**, N 5, s. 271—285.
248. *Missol W.* Przyczyny wyciekania olowlu podczas spiekania łożyskowych brązow olowiowych.— Ibid., 1963, **15**, N 3, s. 135—140.
249. *Nishimatsu C., Gurland J.* Experimental survey of the deformation of the hard-ductile two phase alloy system WC—Co.- J. Trans. ASM, 1960, **52**, p. 469—484.
250. *Parikh N. M., Humenik M.* Wettability and microstructure studies in liquid phase sintering.— J. Amer. Ceram. Soc. 1957, **40**, N 9, p. 315—320.
251. *Persson G.* Thin foils of WC—Co hard metal.— Nature, 1968, **218**, N 5137, p. 159—160.
252. *Price G. H., Smithells C. J., Williams S.* Sintered alloys. Pt 1. Copper-nickel-tundsten-alloys with liquid phase present.— J. Inst. Metals, 1938, **62**, N 1, p. 239—250.
253. *Queune*, Boisot. Пат. 2223472 (Франция). Ptoduit fritte dur, et son procédéde fabrication.— Опубл. 29.03.73.
254. *Rautala P., Norton J.* Tungsten—cobalt—carbon system.— J. Metals, 1952, **4**, N 10, p. 1045—1050.
255. *Ramqvist L.* Wetting of metallic carbides by liquid copper, nickel, cobalt and iron.— Int. J. Powder Met. 1965, **1**, N 4, p. 2—21.
256. *Ruthenium* exploits its precions talent.— Metalwork. Prod. 1979, **123**, N 7, p. 77—78.
257. *Sharma N. K., Ward I. D., Fraser H. L., Williams W. S.* SIEM analysis of grain boundaries in cemented carbides.— J. Amer. Ceram. Soc., 1980, **63**, N 3/4, p. 194—196.
258. *Smith C. S.* Grains, phases and interfaces: An interpretation of microstructure.— Trans. Amer. Inst. Mining and Met. Eng. 1948, **175**, p. 15—51.

259. *Stjernberg K. G.* Some relations between the structure and mechanical properties of WC—TiC—Co alloys.— Powder Met. 1970, **13**, N 25, p. 1—12.
260. *Stover E. R., Wulff J.* The Nickel—titanium—carbon system.— Trans. Met. Soc of AIME, 1959, **215**, N 1, p. 127—136.
261. *Suzuki H.* Effects of addition of carbides on strength of TiC—Mo_2C—Ni(Co) alloys.— J. Jap. Soc. Powder and Powder Met., 1978, **25**, N 4, p. 132—135.
262. *Suzuki H. Hayashi K.* Strength of WC—Co cemented carbides in relation to their fracture sources.— Planseeber. Pulvermet. 1975, 23, N 1, S. 24—36.
263. *Suzuki H., Tanase T., Nakayama F.* The mechanism of pore-formation in WC—Co cemented carbide.— J. Jap. Soc. Powder and Powder Met., 1975, **22**, N 6, p. 192—197.
264. *Swalin R. A.* On the theory of sele-diffusion in liquid metals.— Acta met., 1959, **7**, N 11, p. 736—740.
265. *Takeda S.* A metallographic study of the action of cementing materials for cemented tungsten carbide.— Tohoku, Imp. Univ. Sci. Rep. 1936, **193**, N 1, p. 864—881.
266. *Trent E. M.* Пат. 1115908 (Англия). Sintered hard metal.— Опубл. 6.06.68.
267. *Vujanovic B.* An approach to linear and nonlinear heat-transfer problem using a lagrangian.— AIAA Journal, 1971, N 1, p. 131—134.
268. *Wagner C.* Theoric der alterung von Niederschlägen durch Umlösen.— Z. Elektrochem., 1961, **65**, H. 7/8, S. 581—591 .
269. *Warren R.* Carbide grain shape in cemented carbide alloys of cubic refractory carbides.— J. Inst. Metals, 1972, **100**, N 6, p. 176—181.
270. *Werle O. P.* Пат. 3017770 (США). Cutting tool and method of making same.— Опубл. 23.01.62.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Аиатолий Феликсович Лисовский

МИГРАЦИЯ РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ В СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТЕЛАХ

Утверждено к печати ученым советом Института сверхтвердых материалов АН УССР

Редактор *Н. К. Сытник*. Художественный редактор *И. Т. Лагутин*. Техническкй редактор *В. А. Краснова* Корректоры *Е. А. Дубарь, Л. М. Тищенко.*

Информ. бланк № 6384

Сдано в набор 30.05.83. Подп. в печ. 17.11.83. БФ 05436. Формат 84×108/32. Вум. тип. №1. Лит. гарн. Выс. печ. Усл.-печ. л. 13.44 Усл.к р.-отт. 13.44 Уч.-изд. л. 15,03. Тираж 1100 экз. Заказ № 4-12. Цена 2 р. 30 к.

Издательство «Наукова думка» 252601, Киев 4 ул. Репина, 3

Отпечатано с матриц книжной фабрики имени М. В. Фрунзе на книжной фабрике «Коммунист», 310012, Харьков-12, Энгельса. 11.